Vergleichende Studien zwischen Spurenelement-Gehalten und Schwefelisotopen-Verhältnissen in Sulfiden der Kieslagerstätte Sulitjelma/Nordnorwegen

Wolf Gehrisch

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546017_0017

Vergleichende Studien zwischen Spurenelement-Gehalten und Schwefelisotopen-Verhältnissen in Sulfiden der Kieslagerstätte Sulitjelma / Nordnorwegen.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Geowissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

zu

München

vorgelegt von
Wolf Gehrisch
aus Hamburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing.A.Maucher
2. Berichterstatter: Prof.Dr. H.G.Huckenholz
Tag der mündlichen Prüfung : 7.Juni 1972

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	3
3. Literatur	
3.1 Schwefelisotope	5
3.2 Spurenelemente	7
4. Präparation und Analysenverfahren	
4.1 Schwefelisotope	8
4.2 Spurenelemente	8
5. Messergebnisse	
5.1 Schwefelisotope	14
5.11 Charlotta	16
5.12 Giken	16
5.13 Pyritporphyroblast aus Giken	18
5.14 Palmbergzone	19
5.15 Bursi	19
5.16 Hankabakken I und II	21
5.17 Jakobsbakken	28
5.2 Spurenelemente	
5.21 Charlotta	32
5.22 Giken	34
5.23 Pyritporphyroblast aus Giken	37
5.24 Palmbergzone	39
5.25 Bursi	41
5.26 Hankabakken I und II	42
5.27 Jakobsbakken	44
6. Schwefelisotopen-Verhältnisse in Sulfidpaaren	
6.1 Pyrit - Kupferkies	47
6.2 Pyrit - Zinkblende	48
6.3 Pyrit - Bleiglanz	50
6.4 Pyrit - Magnetkies	51
6.5 Magnetkies - Kupferkies	51

Seite

7. Spurenelemente in Sulfidpaaren 53
8. Vergleich der $\delta^{34}S$-Werte verschiedener Pyrite 58
9. Vergleich der Spurenelement-Gehalte verschiedener Pyrite 63
10. Diskussion der Messergebnisse
    10.1 Schwefelisotope 66
    10.2 Spurenelemente 75
    10.3 Schlußfolgerung 82

Literaturverzeichnis 85

Im Anhang befindet sich:

11. Abriss der gegenwärtigen Kenntnis der kristallchemischen Beziehungen der Mikroelemente zu Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende, erweitert durch die vorliegende Arbeit
12. Tabelle (I) der Schwefelisotopen-Messwerte und der Spurenelement-Gehalte
13. Tabelle I a: Vollständiges Verzeichnis der Schwefelisotopen-Messwerte
14. Analysenverzeichnis

Vorwort

Die Anregung zu vorliegender Arbeit, die im Juli 1970 begonnen wurde, ging von Herrn Prof. Dr.-Ing. A.Maucher aus. Für diese Arbeit konnten die Ergebnisse der Schwefelisotopen-Untersuchungen aus meiner Diplomarbeit (1970) und das dafür gesammelte Probenmaterial verwertet werden. Die zusätzlich notwendige Probenahme wurde im Spätsommer 1970 durchgeführt.

Den zügigen Fortgang der vorliegenden Arbeit verdanke ich der freundlichen Unterstützung und den kritischen Anregungen meines verehrten Lehrers Prof. Dr.-Ing. A.Maucher. Er stellte mir Instrumente und das nötige Material zur Verfügung. Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank abstatten.

Meinen Dank möchte ich auch Herrn Dr. I.Fruth aussprechen, der mir bei den spektralanalytischen Untersuchungen oft mit Rat und Tat zur Seite stand.

Den Herren Prof. Dr. C.W.Correns und Prof. Dr. K.H.Wedepohl, die mir freundlicherweise einen Platz im "Zentrallaboratorium für die Geochemie der Isotope" in Göttingen zur Verfügung stellten und Herrn Dr. H.Nielsen, der mich dort betreute, möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Darüber hinaus bin ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft verpflichtet, die das Forschungsprogramm in Göttingen finanzierte.

Schließlich möchte ich es nicht versäumen, auch der Sulitjelma Gruber AG und ganz besonders Herrn Dipl. Geol. N.Raith, der mir die Probenahme in den Gruben von Sulitjelma ermöglichte, meinen Dank zum Ausdruck zu bringen.

1. Zusammenfassung

Aus den verschiedenen Abbauen des Grubengebietes von Sulitjelma / Nordnorwegen wurden systematisch 248 Proben entnommen, um an orientierten Profilen die Schwefelisotopen-Verhältnisse und Spurenelement-Gehalte - teilweise auch an verschiedenen Sulfidmineralien in Paragenese - zu messen und beide Werte miteinander und mit den in der Literatur bekannten zu vergleichen.

Für die Schwefelisotopen-Verhältnisse zeigte sich, daß die nur an wenigen Proben ermittelten in der Literatur bisher veröffentlichten Werte nicht für das Gebiet repräsentativ sind und daher nicht zu genetischen Schlußfolgerungen verwendet werden dürfen.

Die Gesamtstreubreite der $\delta^{34}S$-Werte für Pyrit wurde mit $\delta = -4.1$ ‰ bis +9.2 ‰ bestimmt. In den einzelnen Grubenteilen liegen die Streubereiche wesentlich enger. Die δ-Werte zeigen oft vom Liegenden zum Hangenden einen deutlichen Gang vom schwereren zum leichteren Schwefel. Die Ursache für diese Erscheinung wird diskutiert.

Die Untersuchungen an Pyritporphyroblasten ergibt denselben Gang vom schwereren Schwefel in den inneren Wachstumszonen zum leichteren Schwefel in den äußeren Wachstumszonen.

Für die horizontale Verteilung der δ-Werte wurde ermittelt, daß die Konstanz der δ-Werte in der Lateralen eines Erzbandes zwar hinreichend gegeben ist, die Unterschiede der Durchschnitts - δ -Werte der verschiedenen Erzbänder jedoch meist zu gering sind, um damit einzelne Erzhorizonte sicher korrelieren zu können.

Die Fraktionierungsfaktoren zwischen koexistierenden Sulfiden entsprechen den in der Literatur bekannten: Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies > Bleiglanz. Die lokal einheit-

liche Fraktionierung zwischen koexistierenden Sulfiden hat ihre Ursache wohl letztlich in der metamorphen Mobilisation der Sulfide und einer dabei erfolgenden Vereinheitlichung der Schwefelisotopen-Verhältnisse.

Auch für die Spurenelemente gelten für bestimmte Grubenbereiche charakteristische Gehalte und Gruppierungen. Anhand der Spurenelement-Gehalte konnten vier verschiedene Pyrit-Typen unterschieden werden: Pyrite aus Derberz, Pyrite aus Imprägnationserz, akzessorische Pyrite aus chloritisiertem Amphibolit und mobilisierte Pyrite aus Quarzgängen.

Bemerkenswert ist hin und wieder (insbesondere auch in den erwähnten Pyritporphyroblasten) ein gewisser Zusammenhang zwischen den Co-Gehalten und den δ^{34}S-Werten der Pyrite, sowie die Parallelität der Co- und As-Gehalte in Charlotta und Jakobsbakken.

Die Verteilung von Co, Ni, As und Hg zwischen Pyrit und Magnetkies liefert einen zusätzlichen Anhaltspunkt für die metamorphen Bedingungen in der Lagerstätte und Hinweise für die sedimentäre Entstehungsweise des Magnetkieses z. B. in Jakobsbakken.

Schließlich wurde untersucht, in welcher Beziehung die untersuchten Spurenelemente zu den verschiedenen Sulfidmineralen stehen. Eine Zusammenfassung der heutigen Kenntnis der kristallchemischen Beziehungen der verschiedenen Spurenelemente zu den verschiedenen Sulfiden wird im Anhang gegeben.

Die möglichen genetischen Rückschlüsse aus den δ^{34}S-Werten sowie aus den Spurenelement-Gehalten werden diskutiert.

2. Einleitung

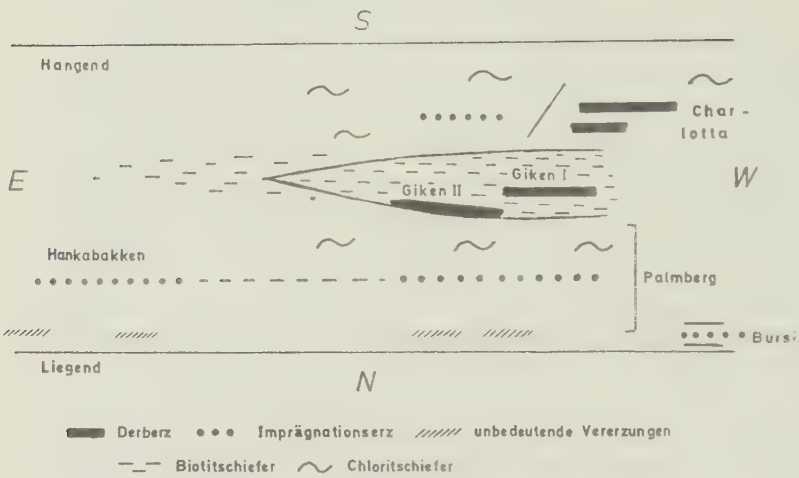
An den Kieserzen von Sulitjelma, die als Beispiel einer metamorphen Kieslagerstätte submarin hydrothermaler Entstehung gelten kann, sollten die Gesetzmäßigkeiten der Schwefelisotopenverteilung erfaßt und gedeutet werden. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob es Beziehungen zwischen Spurenelement-Gehalten spezieller Elemente und den Schwefelisotopen-Verhältnissen gibt. Außerdem sollten Korrelierungsmöglichkeiten von Erzhorizonten mit Hilfe von Schwefelisotopen-Verhältnissen untersucht werden.

Für die geochemische Auswertung wurden 133 Pyrite, 16 Magnetkies- und 13 Kupferkiesproben auf 15 Spurenelemente (Co, Ni, Mn, Ti, V, Mo, Ag, Cu, Pb, As, Bi, Hg, Sn, Sb und Zn) und 248 Pyrit-, 19 Magnetkies-, 21 Kupferkies-, 6 Zinkblendeproben und eine Bleiglanzprobe auf Schwefelisotopen-Verhältnisse untersucht. Das Schwergewicht der Untersuchungen lag dementsprechend bei der Klärung der Verhältnisse im Pyrit.

Die Ergebnisse der Schwefelisotopen- sowie der Spurenelement-Untersuchungen der Sulfide, an denen beide Untersuchungen durchgeführt wurden, sind zusammen in der Tabelle I (Anhang) wiedergegeben. Die anschließende Tabelle Ia enthält außer den schon in Tabelle I aufgeführten $\delta^{34}S$-Werten noch eine Reihe weiterer $\delta^{34}S$-Werte.

Eine eingehende Darstellung der geologischen Verhältnisse der Lagerstätte Sulitjelma und der Stellung der einzelnen Erzkörper zueinander ist bei G.ANGER (1966), der von den bekannten verschiedenen Erzbereichen lediglich zwei in vier Profilen mit insgesamt nur 14 Pyritproben auf Schwefelisotope untersucht hat, zu finden. Zur Veranschaulichung sei hier nur eine von N.RAITH während meines Aufenthaltes in Sulitjelma entworfene Skizze der Stellung der verschiedenen Erzkörper zueinander wiedergegeben (siehe nächste Seite).

Skizze der räumlichen Beziehungen der einzelnen Erzkörper zueinander



Die Schwefelisotopen-Analysen wurden im "Zentrallaboratorium für die Geochemie der Isotope" in Göttingen durchgeführt. Die einzelnen Mineralien Pyrit, Magnetkies, Kupferkies und Zinkblende werden getrennt behandelt, da bei Paragenesen, in denen mehrere Sulfide auftreten, die Schwefelisotopen-Verhältnisse in den verschiedenen Mineralien verschieden sind.

Die Spurenelement-Analysen konnten im Institut für allgemeine und angewandte Geologie und Mineralogie der Universität München an einem Emissions-Quarz-Spektrographen gemacht werden.

Besonders nützlich für die Durchführung dieser Arbeit haben sich die Untersuchungen von CAMBEL, B. und JARKOVSKY, J. (1967 und 1969) erwiesen. Hier sind ausführlich einige Methoden zur Durchführung von spektralanalytischen Untersuchungen an Sulfiden, insbesondere Pyrit, zu finden.

Um möglichst viele Informationen über die besonderen Bedingungen bei der Bildung der Lagerstätte von Sulitjelma zusammen zu tragen, wurden die Sulfide nicht nur auf die schwerflüchtigen Elemente Co, Ni, Mn, Ti, V, Mo, Cu, Ag, Sn, sondern auch auf die leichtflüchtigen Elemente As, Pb, Bi, Sb, Hg und Zn untersucht.

3. Literatur

3.1 Schwefelisotope

H.SAKAI (1968) und D.J.BACHINSKY (1969) haben den Fraktionierungsfaktor zwischen verschiedenen Sulfiden bei unterschiedlicher Temperatur mathematisch ermittelt. H.SAKAI hat zudem noch den Fraktionierungsfaktor zwischen in Lösung befindlichem H_2S, HS^- und S^{--} und aus dieser Lösung ausgefälltem Pyrit bei verschiedenen pH-Werten und bei verschiedenen Temperaturen nach der Gleichung

$$\delta S_{sfd} = \delta S^{o}_{\Sigma H_2S} + (1/1 + R) \ln \alpha^{sfd}_{H_2S(T,pH)} \quad \text{berechnet.}$$

In dieser Gleichung bedeutet: δS_{sfd} das Isotopen-Verhältnis eines Sulfidminerals, $\delta S^{o}_{\Sigma H_2S}$ das Isotopen-Verhältnis von in wässriger Lösung befindlichen Sulfid-Ionen vor der Ausfällung von Sulfid, R das Verhältnis von ausgefälltem Sulfidschwefel zu Schwefel in Lösung und $\ln \alpha^{sfd}_{H_2S}$, ausgedrückt in Promille, den Fraktionierungsfaktor zwischen einem Sulfidmineral und in wässriger Lösung befindlichen Sulfid-Ionen.

Nach diesen Berechnungen wird zwischen 27° und 222° C in fast allen pH-Bereichen der Pyritschwefel isotopisch schwerer als der in Lösung verbleibende Sulfid-Schwefel. Dabei gilt: je höher die Temperatur, desto geringer die $\delta^{34}S$-Differenz und je höher die pH-Werte, desto größer die $\delta^{34}S$-Differenz zwischen H_2S in Lösung und Pyrit. Umgekehrt wird

natürlich bei einem Lösungsvorgang von Pyrit zuerst ^{32}S in Lösung gehen, weshalb mobilisierte Pyrite durchschnittlich isotopisch leichter sein sollten als nicht mobilisierte Pyrite! Eine Bestätigung hierfür wird durch die Untersuchungen von W.M.TUPPER (1960) in der "Bathurst-Newcastle Area" geliefert. Dieser Autor gibt an, daß die von ihm untersuchten Pyrite in "coarse grained" epigenetic fissure deposits" generell isotopisch leichter sind als diejenigen der "massiv sulfide deposits". Da Tupper den Fraktionierungsmechanismus bei der Mobilisation von Sulfiden noch nicht kannte, glaubt er die Sulfide dieser beiden Typen aus unterschiedlicher Quelle herleiten zu müssen. Auch J.KANTOR & M.RYBAR (1970) finden in Smolnik und Mnišek nad Hnilcom eine Anreicherung des leichteren Schwefelisotops in mobilisierten Pyriten in "thin veinlets". Die höchste Konzentration an ^{32}S finden diese Autoren in "Hydrothermal veins".

Laboratoriumsversuche (J.GROETENBOER und H.P.SCHWARCZ (1969), Y.KAJIWARA, H.R.KROUSE und A.SASAKI (1969)) an verschiedenen Sulfid-Paaren (Pyrit-Bleiglanz, Zinkblende-Bleiglanz, Pyrit-Zinkblende) bestätigen prinzipiell die Berechnungen von H.SAKAI und D.J.BACHINSKY in Bezug auf die Schwefelisotopen-Fraktionierung zwischen Sulfid-Paaren bei variablen Temperaturen. Die verschiedenen $\delta^{34}S$-Werte sind jedoch bei den einzelnen Autorengruppen unterschiedlich ausgefallen, so daß erst approximative Angaben existieren. Von K.v.GEHLEN, W.R.SCHILLER und H.NIELSEN (1970) wurden experimentell der Fraktionierungsfaktor zwischen einer Schwefelionen-enthaltenden Lösung und daraus ausgefälltem ZnS und PbS bestimmt, sowie die Isotopenaustauschvorgänge zwischen Zinkblende- bzw. Bleiglanz-Schwefel und in Lösung befindlichen Schwefelionen beobachtet. Als gesichert und somit für die Deutung der eigenen Messergebnisse verwendbar erscheint heute folgendes:

1) Zwischen verschiedenen Sulfiden in Paragenese gibt es bei höheren Temperaturen als 150° C einen Austausch der Schwefelisotope, der zu einer Fraktionierung führt. Dabei

wird ^{34}S in folgender Reihenfolge angereichert: Pyrit > Zinkblende > Bleiglanz.

2) Bei Ausfällung von Metallsulfid aus einer Schwefelwasserstoff-enthaltenden Lösung tritt ebenfalls eine Fraktionierung der Schwefelisotope ein. Auch hier wird ^{34}S in folgender Reihenfolge angereichert: Pyrit > Zinkblende > Bleiglanz. Der Bleiglanz-Schwefel wird generell etwas leichter als der Schwefel der Ausgangslösung.

Ungesichert dagegen erscheint die von D.J.BACHINSKY (1969) aufgestellte Folge, in der neben Pyrit, Zinkblende und Bleiglanz noch Magnetkies, Kupferkies, Buntkupferkies und Kupferglanz berücksichtigt sind. Nach den von D.J.BACHINSKY aufgestellten Berechnungen soll sich das schwerere ^{34}S-Isotop in den einzelnen Sulfiden wie folgt anreichern:

Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies > Buntkupferkies > Kupferglanz > Bleiglanz.

3.2 Spurenelemente

F.HEGEMANN (1941 und 1943) hat wohl als erster umfassende und systematische Spurenelement-Untersuchungen an Sulfiden aus verschiedenen Lagerstätten Europas und anderen Teilen der Welt durchgeführt. Sein besonderes Augenmerk galt dabei den Kieslagerstätten. Seither ist viel geschrieben worden, aber nur wenig grundsätzlich Neues auf diesem Gebiet hinzugekommen. F.HEGEMANN (1943) hatte die Absicht zum Ausdruck gebracht, die Verteilung von Co und Ni zwischen Pyrit und Magnetkies durch Syntheseversuche experimentell bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Der zweite Weltkrieg zwang ihn jedoch dazu, diese Arbeit zurückzustellen. Bis heute liegen experimentelle Daten über das Verhalten von Co und Ni zwischen Pyrit und Magnetkies nicht vor. Die experimentell ermittelten Daten von Spurenelementen in Sulfiden sind meist an leicht synthetisierbaren Sulfiden wie Bleiglanz und Zinkblende (BETHKE,P.M.

and BARTON,P.B., Jr.-1959; HALBIG,J.B. and WRIGHT,J.D., 1969) durchgeführt worden und konnten deshalb für die vorliegende Arbeit nur von begrenztem Nutzen sein. Auch die von verschiedenen Autoren (vor allem MC INTIRE, 1963 und KRETZ,R., 1961) angestellten grundsätzlichen Berechnungen der Gesetze, nach denen sich Spurenelemente auf verschiedene Mineralien verteilen sollen, konnten hier nicht weiterhelfen, da ausreichende experimentelle Daten (speziell für Co und Ni, aber auch für die kristallchemischen Eigenschaften von Pyrit und Magnetkies) für die Bestätigung dieser Gesetze fehlen.

4. Präparation und Analysenverfahren

4.1 Schwefelisotope: siehe hierzu die Angaben von H.NIELSEN und W.RICKE (1964) und von K.V.GEHLEN, H.NIELSEN und W.RICKE (1962).

4.2 Spurenelemente: die Präparation der Sulfide für die Spurenelement-Analysen konnte nur mit Hilfe des visuellen Ausklaubens unter dem Binokular erfolgen, da mir Einrichtungen für serienmäßiges Aufbereiten der Proben nicht zur Verfügung standen. Es wurde deshalb beim Ausklauben mit besonderer Sorgfalt gearbeitet, um die Nebengesteinsbeimengungen möglichst unter 1 % zu halten. Kupferkies konnte jedoch nicht immer in befriedigender Weise von Pyrit getrennt werden, da $CuFeS_2$ und FeS_2 unter dem Binokular erstens nur schwer voneinander zu unterscheiden sind und zweitens oft in sehr feinen Verwachsungen vorliegen. Da aber Kupferkies außer Silber und Zinn keine besonderen Anreicherungen aufzuweisen hat, ist dies kein schwerwiegender Fehler.

Da die Standards für Co, Ni, Mn, V, Mo, Sn, Cu, Ti und Ag in einer Fe_2O_3-Matrix ("spec-pur" d. Fa. Johnson Matthey & Co Ltd) hergestellt wurden, mußten die Sulfide vor der Analyse geröstet werden, und zwar eine Stunde lang bei 600° C. Für die leichtflüchtigen Elemente Pb, Bi, Sb, As, Hg, Sn und Zn konnten die natürlichen Sulfide unverändert zur Analyse kommen.

Apparative Angaben

Die spektrographischen Spurenelementbestimmungen wurden im Kohlebogen eines Autokollimations-Quarz-Spektrographen nach Mannkopf vorgenommen (Hersteller: B.Halle Nachf., Berlin-Steglitz).

Einstellung des Gerätes

Prisma ..... 5,15 Skalenteile
Spiegel ..... 10,25 " "
Auszug ..... 120,2 " "
Kassettenneigung ..... 7,5 " "
Spalt ..... 6,5 " " = 21,75 m
Eingestellter Aufnahmebereich 2410 - 3530 Å
Filter: 6-Stufenfilter (erste, fünfte und sechste Stufe abgedeckt)

A) Für schwerflüchtige Elemente (Co, Ni, Mn, Ti, V, Mo, Ag, Cu, Sn)

Strom: Gleichstromdauerbogen 220 V, 6 A
Vorbelichtung: 35 sec bei 1,5 A
Belichtung: 70 sec bei 6 A
Elektroden:
a) Trägerelektrode: Ø = 4,5 mm - Graphit
Ausschnitt nach Fräsen: Ø = 3 mm
Bohrung: Ø = 2 mm, Tiefe = 5,5 mm
b) Gegenelektrode: Kohle, konusförmig zugespitzt.
Trägerelektrode anodisch geschaltet.

B) Für leichtflüchtige Elemente (As, Pb, Bi, Hg, Sb, Zn, Sn):

Strom: Gleichstromdauerbogen 220 V, 5 A
Vorbelichtung: 3 sec bei 1,5 A
Belichtung: 60 sec bei 5 A
Elektroden:
a) Trägerelektroden: Ø = 4,5 mm - Graphit
Kein Fräsen
Bohrung: Ø = 3 mm, Tiefe = 7 mm

b) Gegenelektrode: Kohle, konusförmig zugespitzt.
Trägerelektrode anodisch geschaltet

Phototechnische Daten:

Photoplatten:	Agfa-Gevaert, Scientia 34 B 50
Entwickler:	Temal-Hydrochinon-Entwickler von Tetanal
Entwicklungszeit:	5 min.
Fixierbad:	Röntgen-Schnell-Fixiersalz von Agfa
Fixierzeit:	15 min.
Wässern:	20 - 30 min., am Ende mit destilliertem Wasser abspülen.

Die Oxyd-Standards sowie -Proben wurden im Verhältnis 1 : 1 mit Kohlepulver im Achatmörser homogenisiert. Pro Abbrand wurde 10 mg Gesamtsubstanz benötigt. Für die Sulfid-Standards und -Proben wurden Sulfid und Kohle im Verhältnis 2 : 3 vermischt. Pro Abbrand wurden 30 mg Gesamtsubstanz benötigt.

Die Eichmischungen wurden in Abstufungen von $\log c = 0{,}5$ hergestellt, wobei von 1 % Spurenelementgehalt ausgegangen wurde. Die Abstufungen sind also: $\log c = 0{,}0; -0{,}5; -1; -1{,}5; -2$.
$\log c = -2$ entspricht 0,001 % Spurenelementgehalt bzw. 10 ppm.

Die zur Herstellung der Eichkurven und zur Analyse verwendeten Spektrallinienpaare:

A) Schwerflüchtige Elemente

Für sämtliche Elemente der Gruppe der schwerflüchtigen Elemente konnten Eisenlinien als Innenstandard verwendet werden. Allgemein wurde in der zweiten Stufe des Stufenfilters ausgewertet.

Die Linienpaare				Nachweisgrenze
Ni	3050,82 Å	Fe	3055,263 Å	0,001 % und weniger
Co	3044,01	Fe	3045,078	ca. 0,01 %
Co	3453,50 (3.Stufe)	Fe	3422,660	0,001 und weniger
Mn	2798,27	Fe	2797,775	0,001 und weniger
Mo	3170,34	Fe	3178,015	0,001
V	3185,396	Fe	3178,015	0,001 bis 0,002
TiII	3349,41	Fe	3366,789	0,001
Ag	3382,89	Fe	3382,40 3380,111	0,001 und weniger
Cu	3273,96 (4.Stufe)	Fe	3268,23	0,001
Sn	2839,99	Fe	2838,12	0,001

B) Leichtflüchtige Elemente

Für die Gruppe der leichtflüchtigen Elemente wurden entweder die Indiumlinie In I 2932,62 als innerer Standard oder lediglich die einfachen Schwärzungswerte nach Untergrundkorrektur verwendet.

Die Linienpaare				Nachweisgrenze
Pb	2833,19 Å	In	2932,62 Å	0,002 bis 0,003 %
As	2860,45	-	-------	0,01 bis 0,02
Sb	2877,82	-	-------	0,001 bis 0,002
Bi	3067,42	In	2932,62	0,001
Sn	2829,99	In	2932,62	0,001 bis 0,002
Hg	2536,52	-	-------	0,01 bis 0,02
Zn	3345,02	-	-------	nicht quantitativ

Die Fehlergrenze liegt für die schwerflüchtigen Elemente bei ca. ± 15 %, mit Ausnahme des Silbers, bei dem der mittlere Fehler etwa ± 30 % beträgt. Der mittlere Fehler für Titan liegt bei ± 20 %. Für die leichtflüchtigen Elemente liegt ein mittlerer Fehler von ± 15 % (Pb) bis ± 25 % (Arsen) vor.

Legende

Die Analysen-Nummern entsprechen den im Göttinger Zentrallaboratorium für die Geochemie der Isotope verwendeten gekürzten Analysen-Nummern. Z.B. wurde aus der Original-Göttinger Analysen-Nummer 1002 01 06 durch Kürzung die Nummer 201/6. Dabei stellt 201 die laufende Nummer der Analyse dar, während die /6 das entsprechende Sulfidmineral bezeichnet. Im Einzelnen entsprechen den verschiedenen Sulfiden folgende Zahlen:

/1 = Bleiglanz
/2 = Zinkblende
/3 = Kupferkies
/5 = Magnetkies
/6 = Pyrit
/8 = Mischsulfid

Wenn keine besonderen Angaben gemacht sind, bedeutet die Signatur in den $\delta^{34}S$-Diagrammen:

▪ = Pyrit
□ = Magnetkies
△ = Kupferkies
▽ = Zinkblende

= Schwefelisotopen-Verteilungskurven

In den Spurenelement-Diagrammen bedeutet die Signatur, wenn keine besonderen Angaben gemacht sind:

- - - - - = Co
-.-.-.-.- = Ti
--------- = Ni
••••••••• = Mn
+ + + + + = As

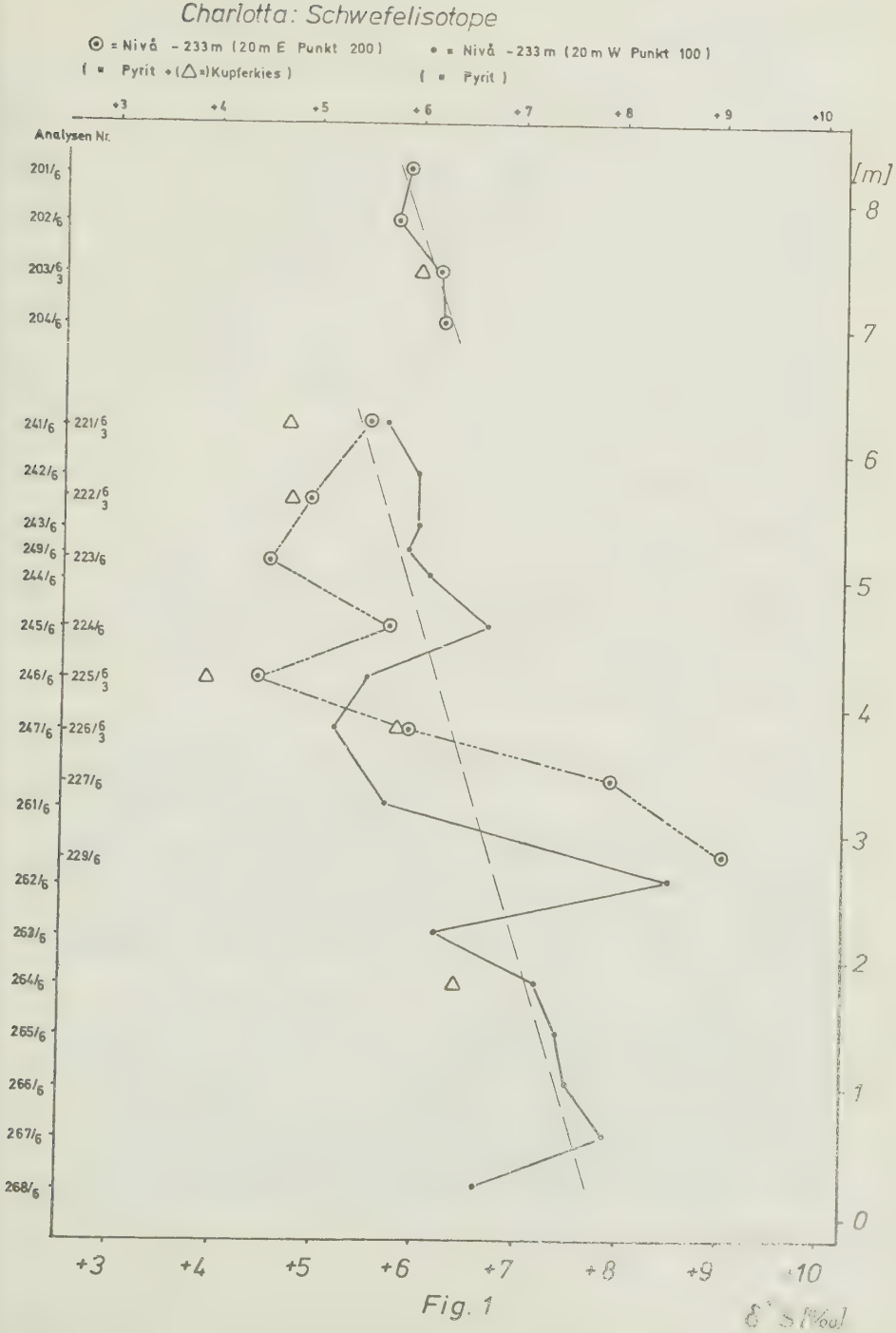

Charlotta: Schwefelisotope
⊙ = Nivå -233m (20m E Punkt 200)
• = Nivå -233m (20m W Punkt 100)
(▪ Pyrit +(△=)Kupferkies)
(▪ Pyrit)
Analysen Nr.
201/6
202/6
203/6 3
204/6
241/6
221/6 3
242/6
222/6 3
243/6
249/6
223/6
244/6
245/6
224/6
246/6
225/6 3
247/6
226/6 3
227/6
261/6
229/6
262/6
263/6
264/6
265/6
266/6
267/6
268/6
+3
+4
+5
+6
+7
+8
+9
+10
[m]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
δ S [‰]

Fig. 1

5. Messergebnisse

Die Messergebnisse sind in Tabelle I und I a zusammengefaßt worden (siehe Anhang)

Für die einzelnen Erzkörper werden im Folgenden zuerst die Ergebnisse der Schwefelisotopen-Untersuchungen und anschließend die der Spurenelement-Analysen in Form von Diagrammen dargestellt und kurz beschrieben. Im Zusammenhang mit dem Giken-Erzkörper wird auch die Geochemie eines Pyritporphyroblasten besprochen. Im Anschluß an die Besprechung der Erzkörper werden Mineralparagenesen und die geochemischen Unterscheidungsmerkmale verschiedener Pyrit-Typen behandelt.

5.1 Schwefelisotope

5.11 Charlotta

Mit "Charlotta" wird der im höchsten stratigraphischen Niveau der Kieslagerstätte Sulitjelma liegende Erzkörper bezeichnet. Er besteht aus einer Wechsellagerung von Derberz mit sogenanntem "Imprägnationserz" und erzarmen Schiefern (Chloritschiefer, Biotitschiefer).

Auf Sohle - 233 m sind vom Hangenden zum Liegenden zwei Profile mit 8 bzw. 9 Proben über die gesamte Mächtigkeit des abgebauten Erzkörpers und zusätzlich 4 Proben aus dem nicht abgebauten Hangenden sowie 7 Proben aus dem nur teilweise abgebauten Liegenden entnommen worden (Fig. 1). Darüber hinaus wurden einem gefalteten Teil des Erzkörpers an beiden Faltenschenkeln jeweils 6 Proben entnommen (Fig. 2).

Die Schwefelisotopen-Messwerte von Charlotta weisen nur eine rel. geringe Streubreite auf: von + 3.8 ‰ bis + 8.9 ‰. Charakteristisch ist eine Verlagerung der δ-Werte zur leichteren Seite, und zwar vom Liegenden zum Hangenden und darüber hinaus eine gewisse Parallelität der δ-Werte

Charlotta: Schwefelisotopenverteilung in den beiden Schenkeln einer Falte

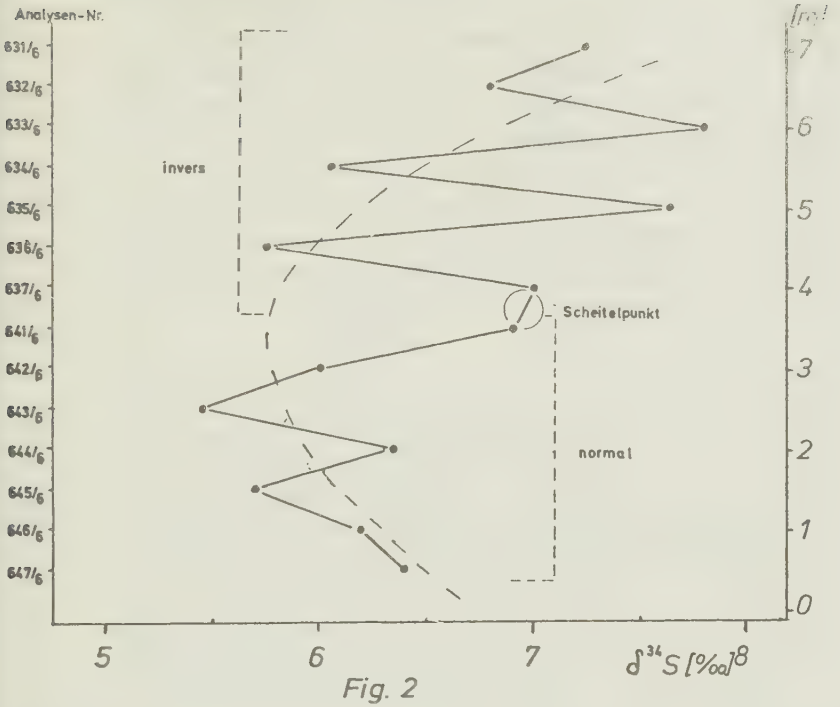


Fig. 2

von zwei Profilen im Reicherzkörper, die im Abstand von ca. 70 m entnommen wurden (Fig. 1).

Zwischen 6 und 7 m, also zwischen dem abgebauten Reicherz (= zumeist Derberz) und der ärmeren Imprägnationszone mit einigen Derberzbändern im Hangenden liegt ein kleiner "Sprung" der δ-Werte zur schwereren Seite.

Die beiden Spitzen-δ-Werte der Analysen 245/6 und 262/6 sind sicher z.T. auf die Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen koexistierendem Pyrit und Magnetkies zurückzuführen.

In Diagramm Fig. 2, das die Schwefelisotopen-Verteilung in den beiden Schenkeln einer liegenden Falte wiedergibt, wird eine gewisse Symmetrie der δ-Werte in beiden Faltenschenkeln

angedeutet. In dem normal gelagerten Faltenschenkel ist der Gang der δ-Werte gleichsinnig wie schon in Diagramm 1. Im inversen Faltenschenkel ist er umgekehrt. Genau das wäre zu erwarten, wenn sich a) die primären Schwefelisotopen-Verhältnisse während der Genese der Lagerstätte erhalten konnten und b) in der Lateralen einzelner Erzhorizonte eine gewisse Konstanz der $\delta^{34}S$-Werte ergeben würde. Um nachzuprüfen, ob die Konstanz der δ-Werte in der Lateralen tatsächlich gegeben ist, wurde eigens ein Messprogramm angesetzt (siehe Seite 25 und 26, Fig. 10).

5.12 Giken

Im Liegenden des Charlotta-Erzes folgt die Giken-Zone I und II. Unsere Proben wurden aus Giken II entnommen. Diese Zone ist östlich im Liegenden der Giken-Zone I anzutreffen. Sie stellt ein ausgesprochenes Reicherz in Bezug auf die Kupfergehalte dar. Eine Besonderheit dieses Erztypus bildet die Pyritkomponente: sie zeigt bisweilen ausgesprochen porphyroblastische Wachstumsformen in einer recht reinen Kupferkiesmatrix. Diese Porphyroblasten können Kinderfaustgröße erreichen.

Diagramm Fig. 3 a zeigt in der Armerzzone und im Giken-Erzkörper jeweils einen ausgesprochenen Trend zur Anreicherung des leichteren Schwefels im Hangenden. Dieser Trend beginnt bereits mit den beiden aus Imprägnationserz im Liegenden der Derberzzone entnommenen Proben. Daß die δ-Werte der Armerzzone nicht einfach eine Wiederholung derjenigen aus der Giken-Zone darstellen, wird dadurch deutlich, daß letztere im Liegenden mit 6.1 ‰ erst da anfangen, wo die Armerzzone mit 6.9 ‰ im Hangenden aufhört. In Diagramm Fig. 3 b, welches die $\delta^{34}S$-Messwerte eines Profils über den Giken-Erzkörper nur 25 m östlich von Profil Fig. 3 a wiedergibt, erscheint nicht mehr das gleiche Bild wie in Fig. 3 a. Folglich können die δ-Werte entweder schon primär innerhalb einzelner Erzhorizonte variieren oder Stoffmobili-

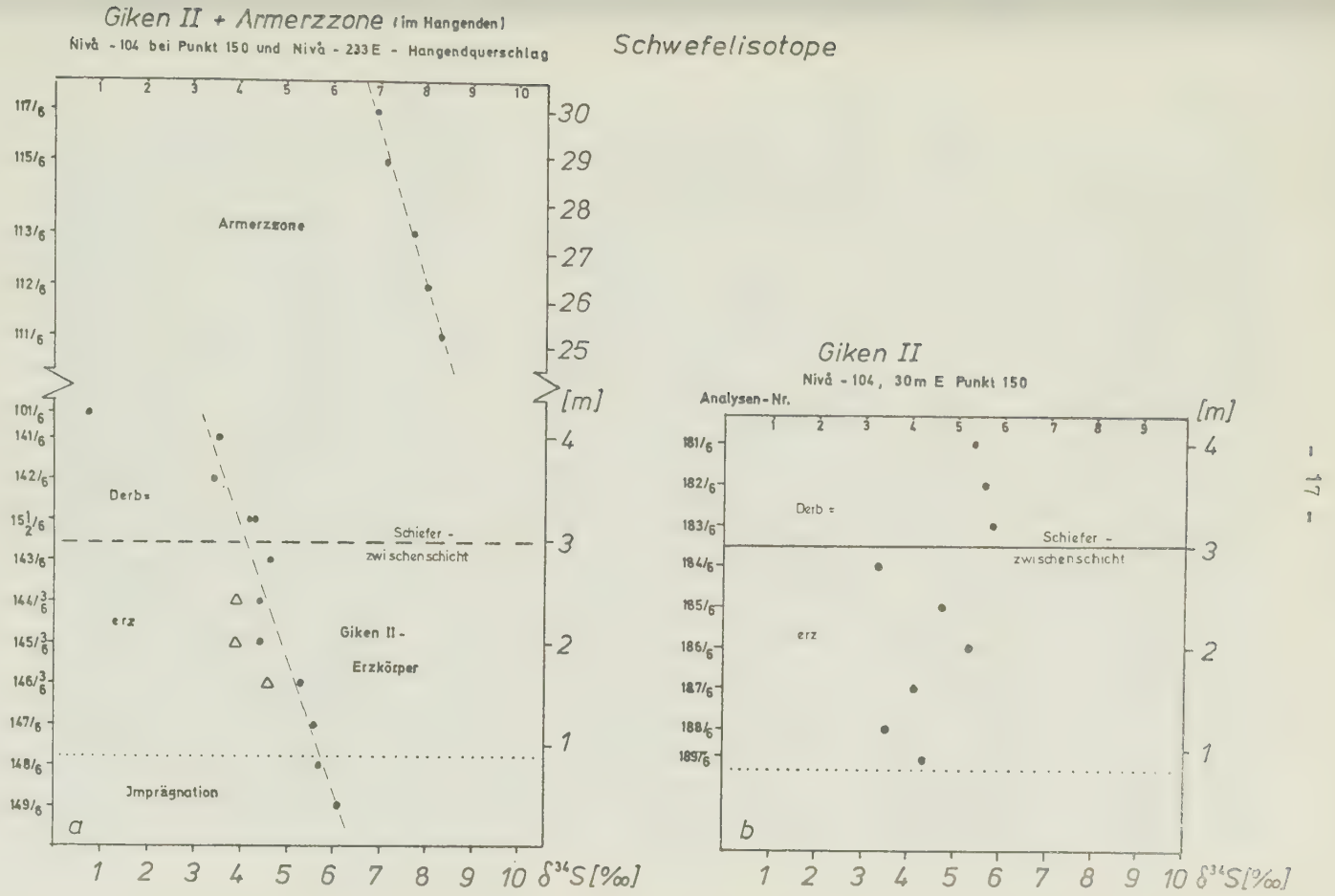

Giken II + Armerzzone (im Hangenden)
Niva - 104 bei Punkt 150 und Niva - 233E - Hangendquerschlag
Armerzzone
Derb-
Schiefer -
zwischenschicht
erz
Giken II -
Erzkörper
Imprägnation
a
[m]
δ34S[‰]
Giken II
Nivå - 104, 30m E Punkt 150
Analysen-Nr.
Derb =
Schiefer -
zwischenschicht
erz
b
[m]
δ34S[‰]

Fig. 3

sationen haben die ursprünglichen Schwefelisotopen-Verhältnisse in einem dieser beiden Profile oder sogar in beiden Profilen verändert. Das Auftreten eines Quarzganges in unmittelbarer Nähe des Profils von Fig. 3 b mit viel mobilisiertem Pyrit spricht dafür, daß die Schwefelisotopenverhältnisse von Fig. 3 b durch Stoffmobilisationen verändert wurden.

5.13 Pyritporphyroblast aus Giken

Welche Veränderung der S-Isotopenverteilung durch Stoffmobilisation bewirkt werden kann, sei am Beispiel eines Pyritporphyroblasten demonstriert. Fig. 4 zeigt die $\delta^{34}S$-Verteilung diagonal durch einen Pyritporphyroblasten (Ø = 5 cm) aus dem Giken-Erzkörper. Auflichtmikroskopisch ist vorwiegend auf Spaltrissen Magnetkies erkennbar - wahrscheinlich ein Produkt späterer Lösungsumsetzungen. Kupferkies ist auf unregelmäßigen Rissen und in Nestern zu finden. Auch vereinzelte Einschlüsse von Zinkblende, wenig Ilmenit und ganz wenig Bleiglanz liegen vor. Zudem sind Gangarteinschlüsse (mit wiederum Einschlüssen von Zinkblende, Ilmenit und Pyrit) in der Außenzone des Kristalls in konzentrischer Weise angeordnet, wodurch die Anwachszonen nachgezeichnet werden.

Die $\delta^{34}S$-Messungen zeigen, daß der Kern dieses Porphyroblasten andere δ-Werte hat als die Außenzone (= Anwachszone). Zudem sind die δ-Werte in der Anwachszone spiegelbildlich zueinander angeordnet und repräsentieren einen von innen nach außen leichter werdenden Sulfidschwefel. Diese Erscheinung stellt eine Bestätigung der Berechnungen von H.SAKAI (1968) dar, wonach beim Wachstum eines aus einer Lösung auskristallisierenden Pyrits eine Fraktionierung der Schwefelisotope in dem Sinne erfolgt, daß zuerst vorwiegend schwerer Schwefel im Pyrit gebunden wird. Dadurch erfolgt eine Verarmung der Umgebung an ^{34}S, die in späteren Stadien der Kristallisation der Pyrite in deren Randzonen mit niedrigeren δ-Werten ihren Niederschlag findet.

5.14 Palmbergzone

Durch die im Liegenden der Giken-Zone beginnende schwach vererzte Palmbergzone wurden zwei Messprofile gelegt. Die δ-Werte beider Profile wurden in einem Diagramm (Fig. 5) vereinigt. Das "Tragergestein" der Proben 121/6 bis 128/6 ist hauptsächlich brecciierter Biotitschiefer mit Einschaltungen von Chloritschiefern besonders unmittelbar im Liegenden des Giken-Erzkörpers, während die Proben 131/6 bis 139/6 größtenteils aus "Chloritimprägnationserz" stammen. Teilweise liegt in der Palmbergzone auch Amphibolit vor.

Diagramm Fig. 5 zeigt eine relativ breite Streuung der δ-Werte von - 0.7 ‰ bis + 8.7 ‰. Diese große Streubreite wird dadurch hervorgerufen, daß in diesem Diagramm Pyrite unterschiedlicher Entstehungsgeschichte zusammengefaßt wurden. Die Probe 131/6 stammt noch unmittelbar aus dem untersten Teil des Giken-Erzes und stellt somit den Übergang vom Giken- in das Palmberg-Erz dar. Sie zeigt einen für den Giken-Erzkörper charakteristischen δ-Wert von + 6.3 ‰. Ins Liegende hinein setzen sich - wie auch in Diagramm Fig. 3 a - noch einige ähnliche δ-Werte fort. Die links der punktierten Linie liegenden niedrigen δ-Werte gehören zu mobilisierten Pyriten: der Messwert von Probe 132/6 mit - 0.6 ‰ gehört zu mobilisiertem Pyrit aus einem Quarzgang. Auch der Probe 133/6 kann eine Mobilisation noch angesehen werden - sie stammt aus unmittelbarer Nachbarschaft des Quarzganges. Die Proben 124/6, 125/6 und 127/6 stellen metamorph mobilisierte konkretionsähnliche Pyritknoten dar. In tieferen Partien steigen die δ-Werte wieder bis auf + 8.7 ‰ an.

5.15 Bursi

Das Bursi-Erz befindet sich in WNW-Verlängerung der Palmbergzone und stellt eine hauptsächlich mit Kupferkies "imprägnierte" Erzzone in vorwiegend Chloritschiefern dar.

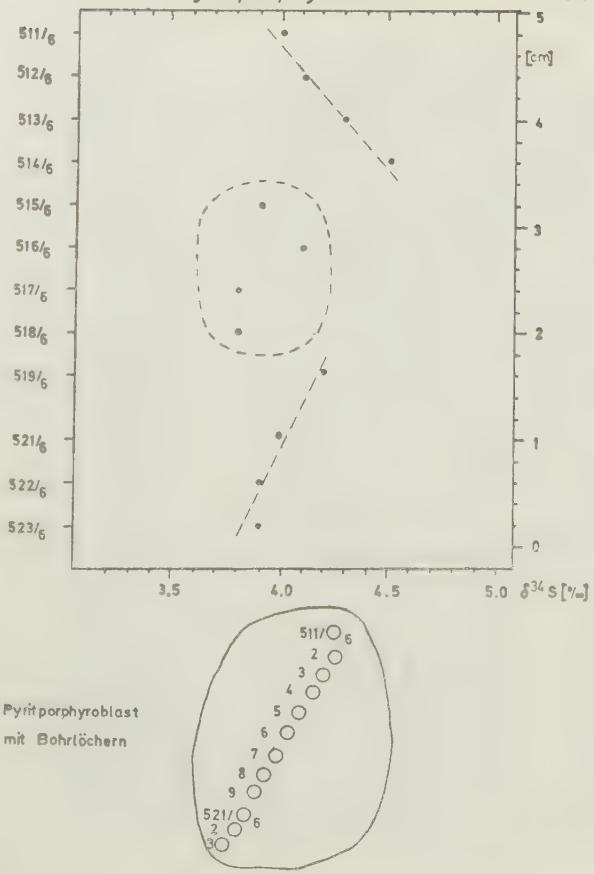

Pyritporphyroblast
511/6
512/6
513/6
514/6
515/6
516/6
517/6
518/6
519/6
521/6
522/6
523/6
[cm]
3,5
4,0
4,5
5,0 δ34S [‰]
Pyritporphyroblast
mit Bohrlöchern
511/6
521/6

Fig. 4

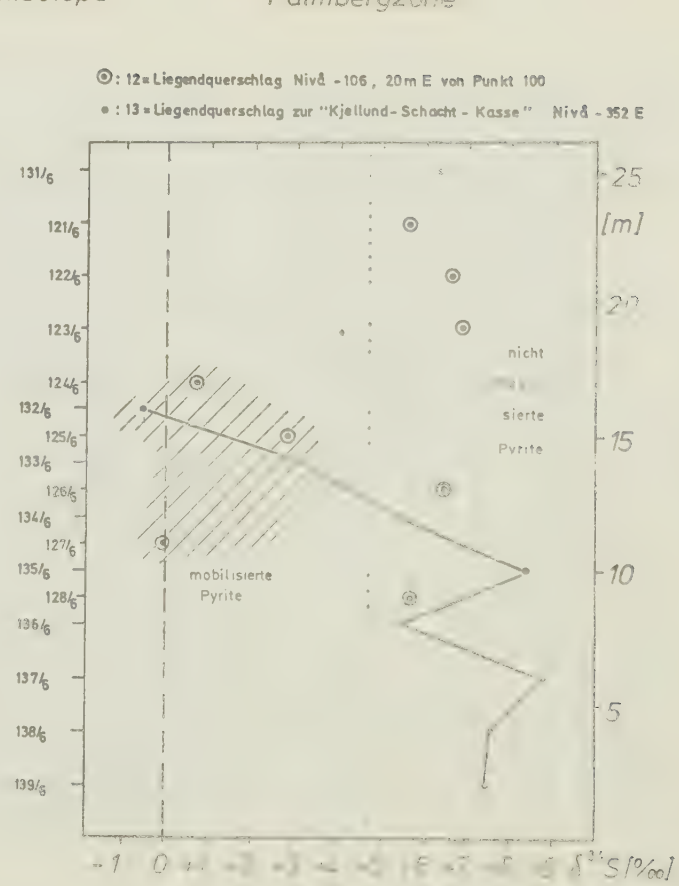

Schwefelisotope
Palmbergzone
⊙: 12 = Liegendquerschlag Niv. -106, 20m E von Punkt 100
•: 13 = Liegendquerschlag zur "Kjellund-Schacht-Kasse" Niv. -352 E
131/6
121/6
122/6
123/6
124/6
132/6
125/6
133/6
126/6
134/6
127/6
135/6
128/6
136/6
137/6
138/6
139/6
nicht
sierte
Pyrite
mobilisierte
Pyrite
[m]
25
20
15
10
5
δ34S [‰]

Fig. 5

lyrit liegt hier meist in einigen geringmächtigen Derberzlagen in Form von vereinzelten gröberen Pyritkuben oder -aggregaten [illegible] vor. In Bursi-Erzkörper wurden an zwei Profilen in Chloritschiefern und einem in Biotitschiefern jeweils 5 Proben entnommen. Neben Pyrit war auch Kupferkies und Magnetkies zur Untersuchung.

Die beiden $\delta^{34}S$-Messprofile aus Bursi-Erzen in Chloritschiefern (Fig. 5 b und c) zeigen generell (mit Ausnahme der Probe 465/6) einen sehr engen Streubereich der $\delta^{34}S$-Werte von + 5.7 ‰ bis + 7.8 ‰, was einer δ-Differenz von nur 2.1 ‰ entspricht. Der Streubereich der δ-Werte der leicht mobilisierbaren Sulfide wie Kupferkies und Magnetkies fällt mit Ausnahme der Probe 465/3 noch geringer aus: von + 6.1 ‰ bis 6.9 ‰ ergibt sich eine Differenz von nur 0.8 ‰ (Fig. 6 d). In dem Profil in Biotitschiefern (Fig. 6 a) fallen die δ-Werte insgesamt etwas kleiner aus: der Sulfidschwefel ist durchschnittlich um 2 ‰ leichter. Für diese Erscheinung ist möglicherweise der unterschiedliche Eisengehalt von Chlorit- und Biotitschiefer verantwortlich zu machen - überschüssiges Eisen reagierte mit bei der Metamorphose freiwerdendem Schwefel (?).

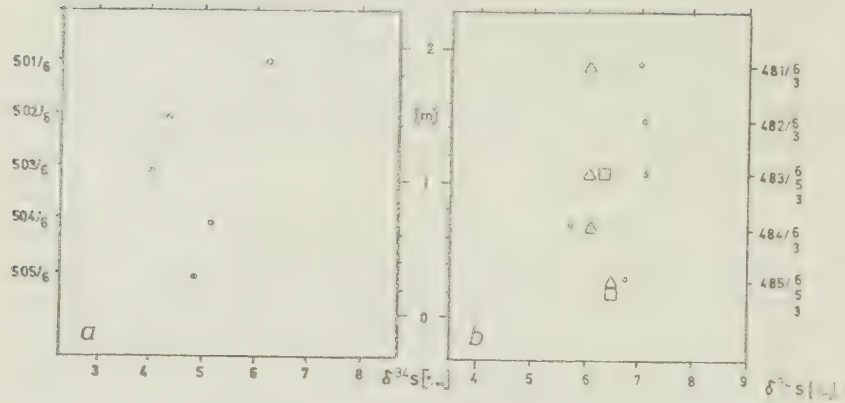
5.16 Hankabakken I und II

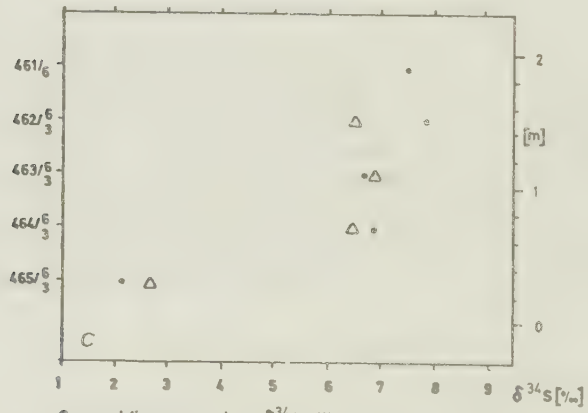
Das Hankabakken-Erz befindet sich in der E-Verlängerung der Palmbergzone. Dieses Erz besteht aus einer Wechsellagerung von Imprägnationserzbändern mit Biotit- und teilweise Chloritschiefern.

Die diesem Erzkörper entnommenen vier Messprofile (Fig. 7 a, b, c, d) sind fast deckungsgleich (Fig. 8). Anscheinend behalten also die einzelnen Erzhorizonte ihre charakteristischen δ-Werte in der Lateralen bei. Wenn sich diese Beobachtungen auch in einer gröberen Serie von nebeneinander liegenden Messprofilen bestä-

Bursi - Schwefelisotope

(a = in Biotitschiefern, b und c = in Chloritschiefern)





Sammeldiagramm der $\delta^{34}S$-Werte von Kupferkies und Magnetkies aus b und c

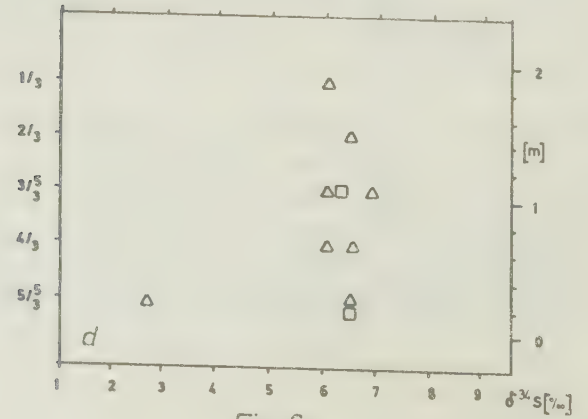


Fig. 6

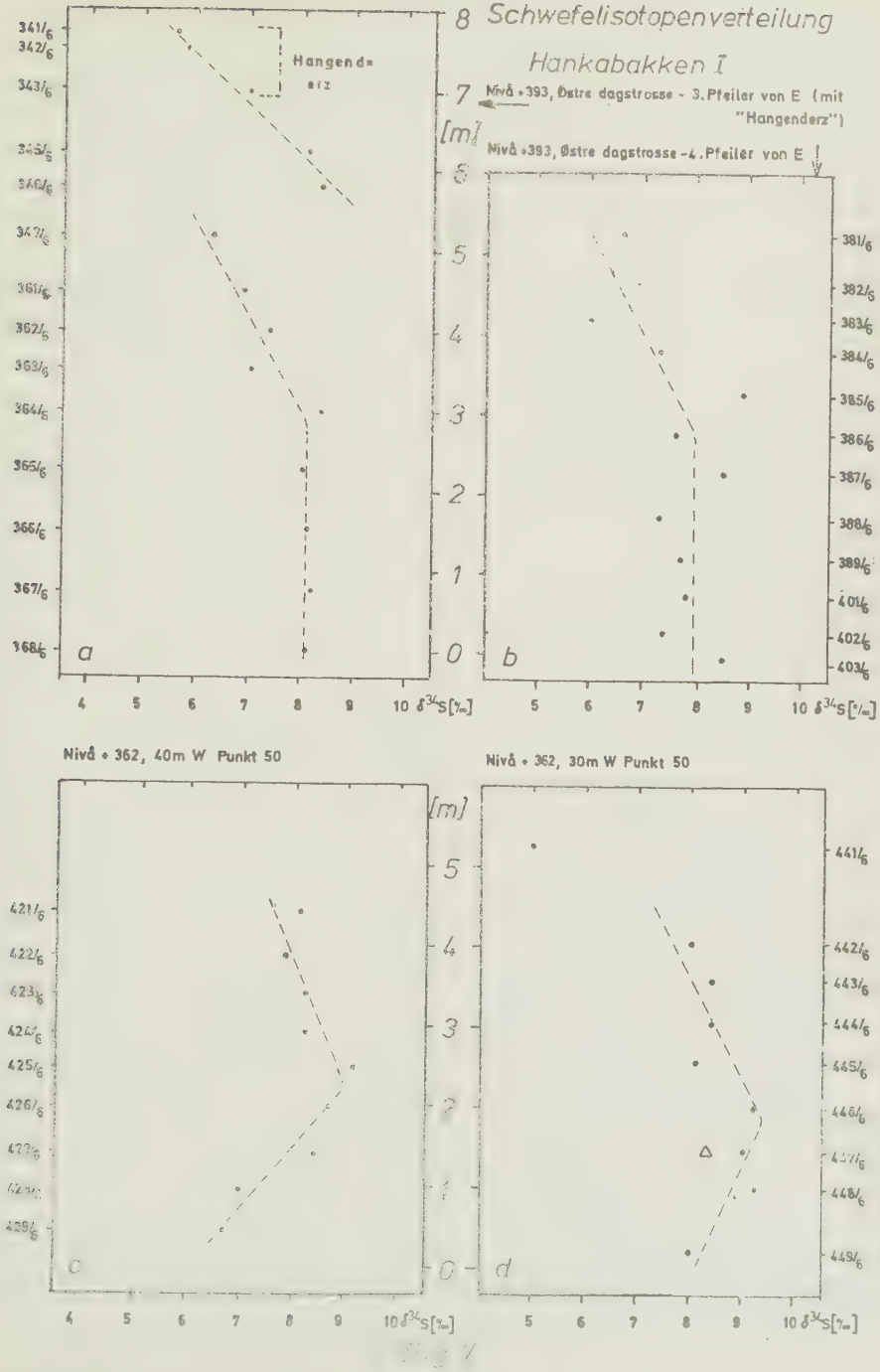

Schwefelisotopenverteilung
Hankabakken I
Nivå +393, Østre dagstrosse - 3. Pfeiler von E (mit "Hangenderz")
Nivå +393, Østre dagstrosse -4. Pfeiler von E
Hangend-erz
[m]
a
b
c
d
10 δ34S[‰]
Nivå + 362, 40m W Punkt 50
Nivå + 362, 30m W Punkt 50

Fig. 7

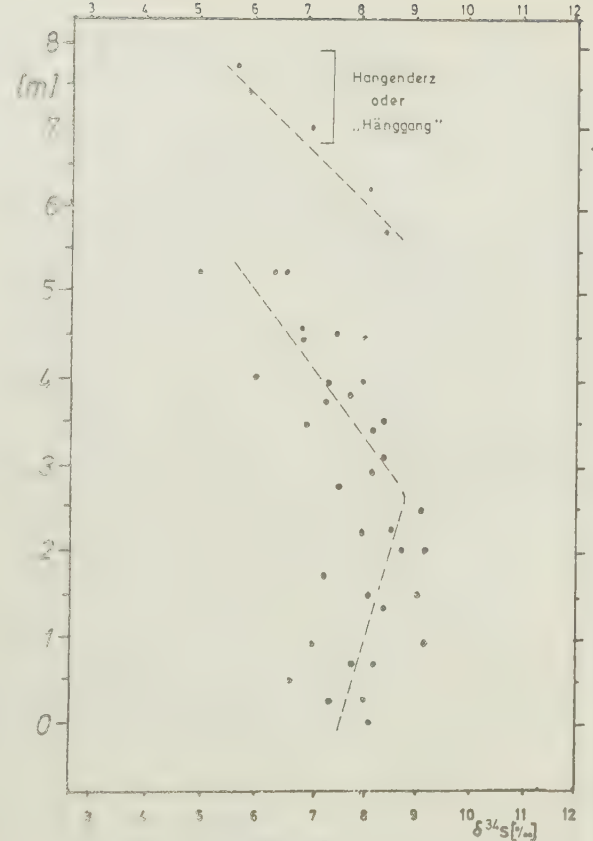


Fig. 8

Hankabakken I (links) und Hankabakken II = Sorjus (rechts)

Schwefelisotopen - Gesamtdiagramme

Jeweils die Diagramme von Fig. 7 bzw. Fig. 10 zur Deckung gebracht.

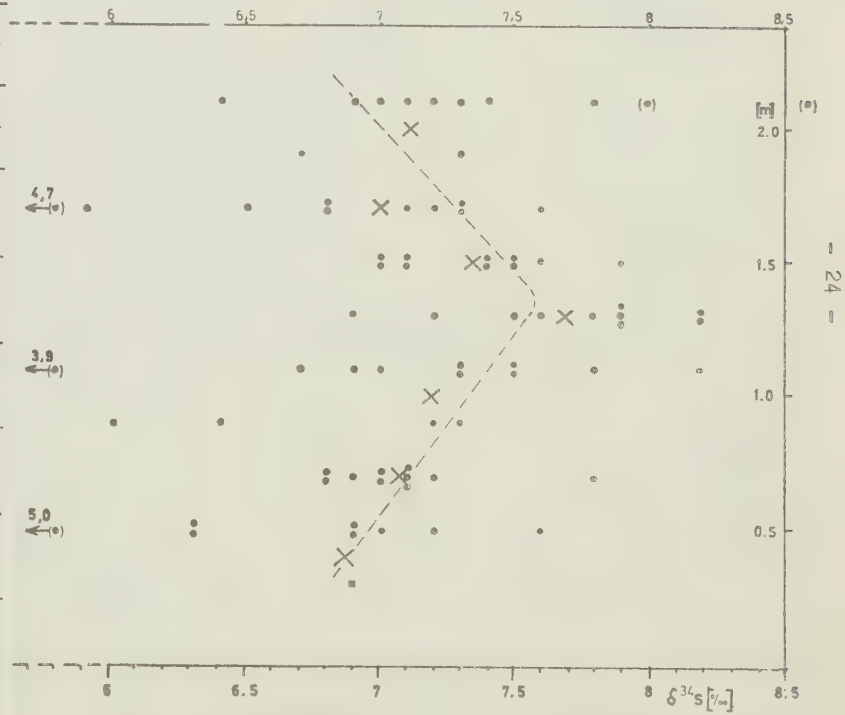


Fig. 9

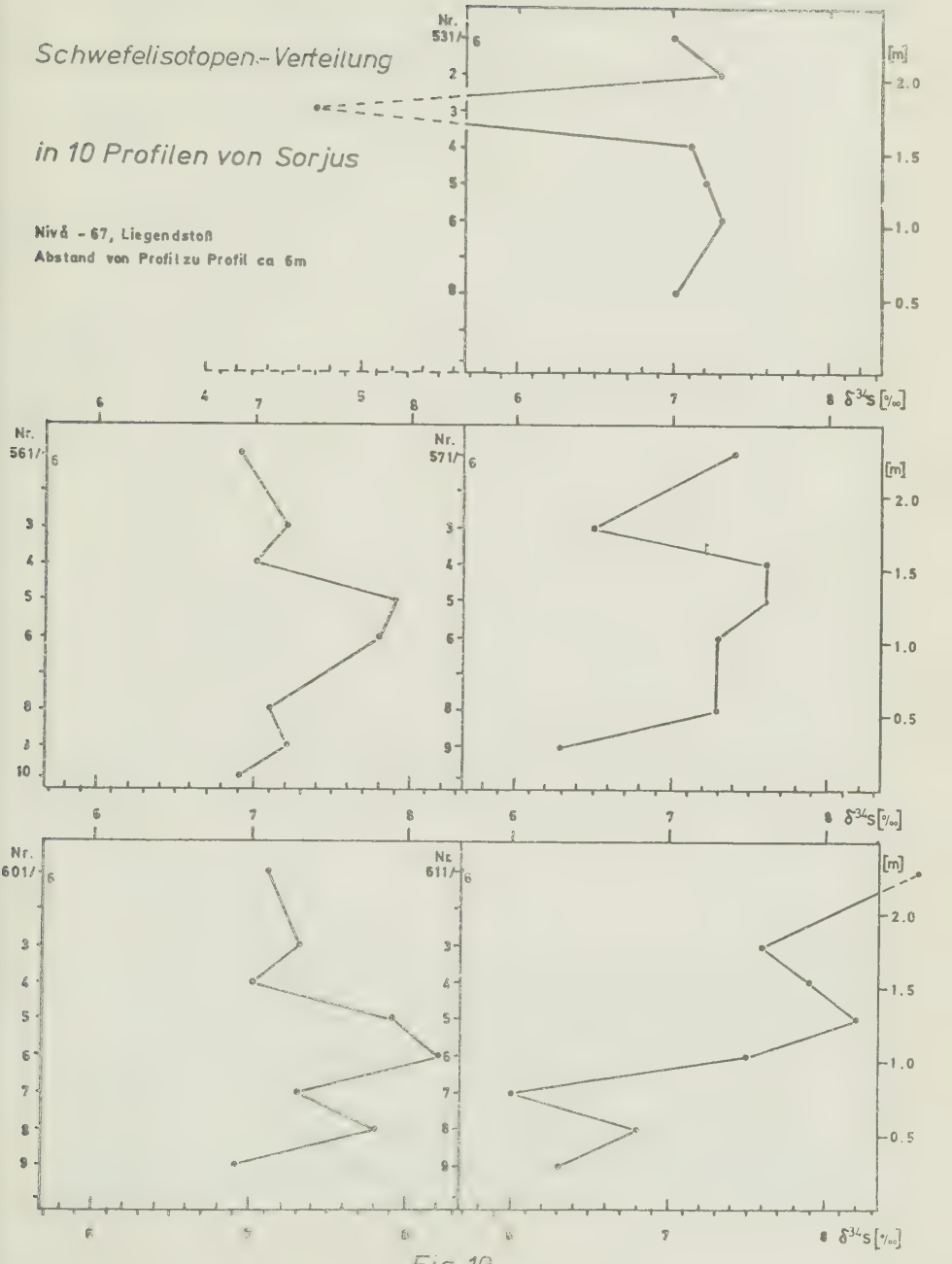
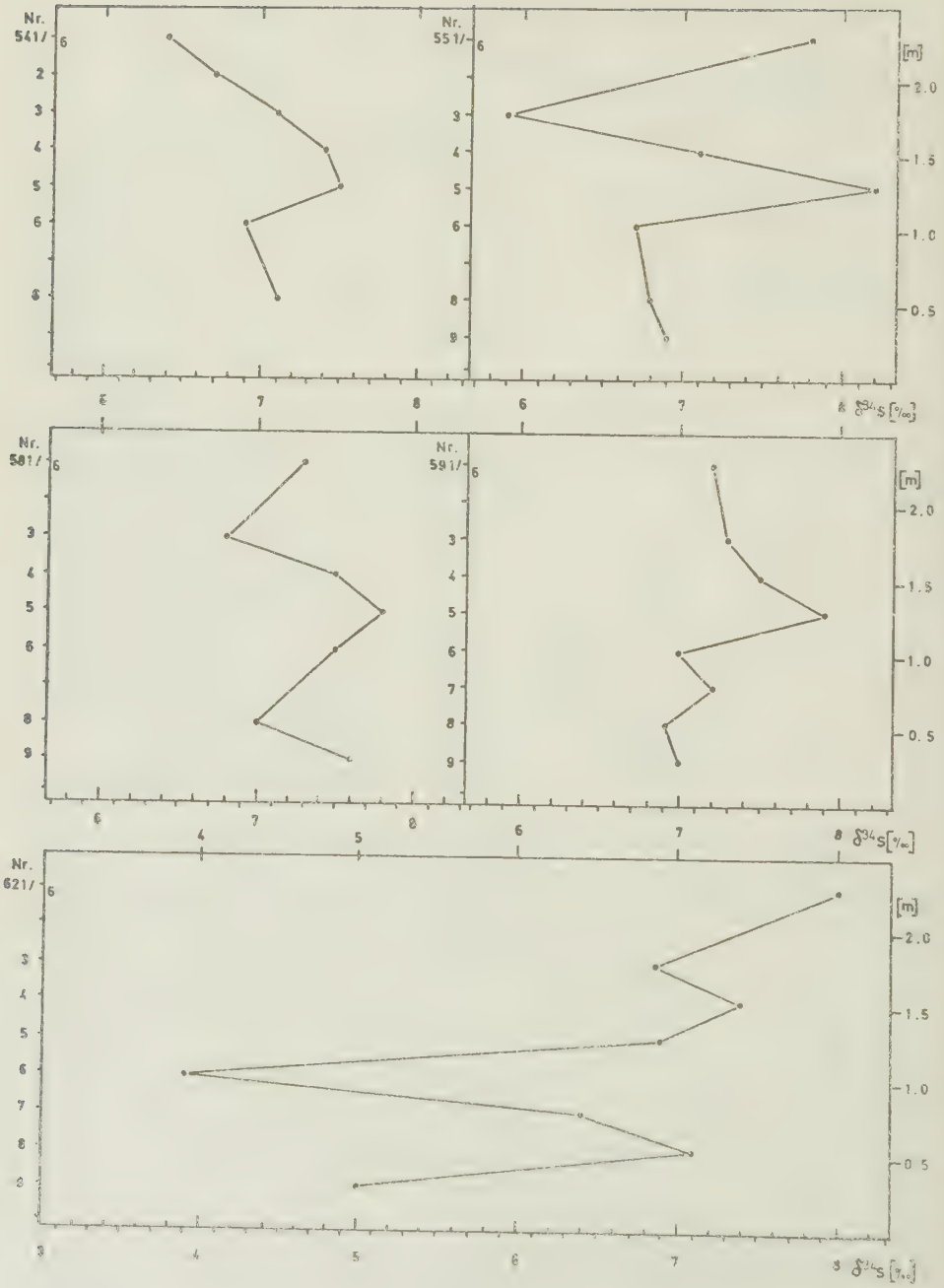

Schwefelisotopen-Verteilung
in 10 Profilen von Sorjus
Nivå - 67, Liegendstoß
Abstand von Profil zu Profil ca 6m
Nr. 531/
Nr. 561/
Nr. 571/
Nr. 601/
Nr. 611/
[m]
$\delta^{34}S$ [‰]

Fig. 10


Nr. 541/
Nr. 551/
Nr. 581/
Nr. 591/
Nr. 621/
[m]
2.0
1.5
1.0
0.5
$\delta^{34}S$ [‰]

gen ließe, könnte man mit Hilfe von Schwefelisotopen-Verhältnissen Erzhorizonte korrelieren! Um dies zu überprüfen, wurden 10 Profile im Abstand von jeweils ca.6 m aus Hankabakken II (= Sorjus) entnommen. Einzelne Erzbänder wurden auf eine Länge von ca. 60 m verfolgt, damit möglichst jede Probe eines Messprofils mit jeweils einer Probe jeder der übrigen Messprofile korreliert werden konnte. Der Hankabakken II, bzw. Sorjus-Erzkorper liegt im gleichen stratigraphischen Niveau wie Hankabakken I, ist jedoch durch eine erzleere Schwelle von diesem getrennt (N.RAITH. 1970, mündlich).

In Hankabakken I ist der Gesamtstreubereich größer als in Bursi, jedoch schmaler als z.B. in Charlotta: von + 5 ‰ bis + 9.2 ‰ ergibt sich eine Differenz von 4.2 ‰.

Besonders eindrucksvoll zeigen die vier Einzelprofile (Fig. 7 a, b, c, d), daß die δ-Werte in der Lateralen des Erzkörpers (über etwa 300 m) nur wenig schwanken und sich daher an sämtlichen vier Profilen etwa das gleiche Bild der vertikalen Schwefelisotopen-Verteilung ergibt. Ferner fällt in allen vier Einzelprofilen auf, daß sich gegen das Liegende ein "Knick" in der Verteilungskurve der Schwefelisotope befindet. Unterhalb dieses Knicks, der besonders deutlich wird in Diagramm Fig. 8, welches ein Sammeldiagramm der vier Einzeldiagramme darstellt, sind die δ-Werte gegenläufig.

Gegen das Hangende tritt wieder (wie schon in Charlotta) ein Sprung in den δ-Werten zur schwereren Seite hin auf. Oberhalb dieses Sprungs laufen die δ-Werte dann von Neuem stetig auf leichtere Werte zu. Dabei geht die Verschiebung kontinuierlich vom Haupterzkörper in das "Hangenderz" (auch "Hänggang" genannt) über. Die von N.RAITH mündlich geäußerte Annahme, der "Hänggang" habe inverse Lagerung, steht daher im Widerspruch zu den S-Isotopen-Messungen.

Die zehn $\delta^{34}S$-Messprofile von Hankabakken II (Fig. 10), mit deren Hilfe untersucht werden sollte, ob die einzelnen Erz-

horizonte in der Lateralen tatsächlich konstante Schwefelisotopen-Verhältnisse aufweisen, ergeben untereinander keine so gute Übereinstimmung, wie wir dies von den vier Messprofilen von Hankabakken I her hätten erwarten können. Lediglich das Sammeldiagramm (Fig. 9), in dem die zehn Einzelprofile zusammengefaßt sind, läßt für jedes Erzband eine Häufung von δ-Werten um einen Schwerpunkt erkennen. Eine Kurve durch die δ-Durchschnittswerte zeigt einen ähnlichen Verlauf wie schon Hankabakken I (es sei hier darauf hingewiesen, daß die Diagramme Fig. 8 und 9 aus optischen Gründen in unterschiedlichem Maßstab gezeichnet sind. Ferner sind bei der Berechnung der δ-Durchschnittswerte die 5 Extremwerte von Analyse 533/6, 611/6, 621/6, 626/6 und 629/6 nicht miteinbezogen worden).

Die Messprofile von Sorjus zeigen, daß man bei wenigen Messungen Erzhorizonte nicht mit Hilfe von Schwefelisotopen-Verhältnissen korrelieren kann. Dies wird erst möglich, wenn man aus einer großen Anzahl von Einzelmessungen Durchschnittswerte bildet. Selbst dann ist eine sichere Korrelation erst möglich, wenn die δ-Werte der einzelnen Erzhorizonte wesentlich verschieden sind. Im Sorjus-Erzkörper liegt das Gros der δ-Werte zwischen + 6 ‰ und + 8 ‰, also in zu engen Grenzen, um damit Stratigraphie zu betreiben.

5.17 Jakobsbakken

Während die bisher besprochenen Erzkörper sich alle in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden (Nordufer Langvatn) liegt Jakobsbakken in ca. 6 km Entfernung (Luftlinie) räumlich getrennt von dieser Lagerstättengruppe im S. Das Erz liegt in einem Horizont, der anscheinend stratigraphisch dem Giken-Erzkörper entspricht (N.RAITH 1970, mündlich). Das Nebengestein ist hier jedoch nicht Chlorit- und Biotitschiefer, sondern ein grauer Phyllit bzw. stellenweise ein feinkörniger Muskowitschie-

fer vereinzelt mit Granat. Auch im Erztypus kommt Jakobsbakken eine Sonderstellung zu: häufig liegen an Stellen mit großer Erzmächtigkeit fast ausschließlich Magnetkies und Kupferkies vor.

Im Magnetkies sind stellenweise relativ große (einige cm) mit vielen Fremdeinschlüssen versehene Pyritkristalloblasten vorzufinden. Diese verdanken ihre Entstehung offensichtlich einer Schwefelzufuhr. Weniger mächtige Teile des Erzkörpers bestehen zuweilen fast ganz aus grobkörnigem Pyrit. Mitunter wird auch nur die obere Partie des Erzkörpers aus Schwefelkies aufgebaut, während die Hauptmasse aus Magnetkies besteht. Besonders auffallend sind Schwefelkieslinsen im Meterbereich, die mit scharfer Umgrenzung im Magnetkies liegen. Der Erztypus von Jakobsbakken enthält verhältnismäßig viel Kupferkies.

G.ANGER (1966) berichtet von feiner Bänderung von Magnetkies mit Schwefelkies in Jakobsbakken. Die bezeichnete Stelle konnte zwar nicht ausfindig gemacht werden, jedoch wurden im Haldenmaterial einige Handstücke dieses Erztypus gefunden (siehe Fig. 12). Es wurde untersucht, ob mit Hilfe von Schwefelisotopen-Verhältnissen klargestellt werden kann, ob es sich hierbei um sedimentäre Strukturen handelt.

Aus dem Jakobsbakken-Erz kamen außerdem zur Untersuchung: ein Profil aus Schwefelkiesderberz und zwei Profile aus Magnetkiesderberz.

Allgemein sind die δ-Werte von Jakobsbakken wesentlich niedriger als die der anderen Erzkörper. Es liegt ein verhältnismäßig großer Streubereich der δ-Werte von - 4.3 ‰ bis + 4.0 ‰ vor, was einer Differenz von 8.3 ‰ entspricht. Ein Sammeldiagramm der drei Einzelprofile würde lediglich eine statistische Verteilung der δ-Werte ergeben. Berücksichtigt man ausschließlich die δ-Werte für Magnetkies, so ergibt sich mit Ausnahme der Probe 281/5 ein sehr schmaler Streubereich zwischen - 1.8 ‰ und + 0.5 ‰, also eine Differenz von nur 2.3 ‰.

Jakobsbakken - Schwefelisotope

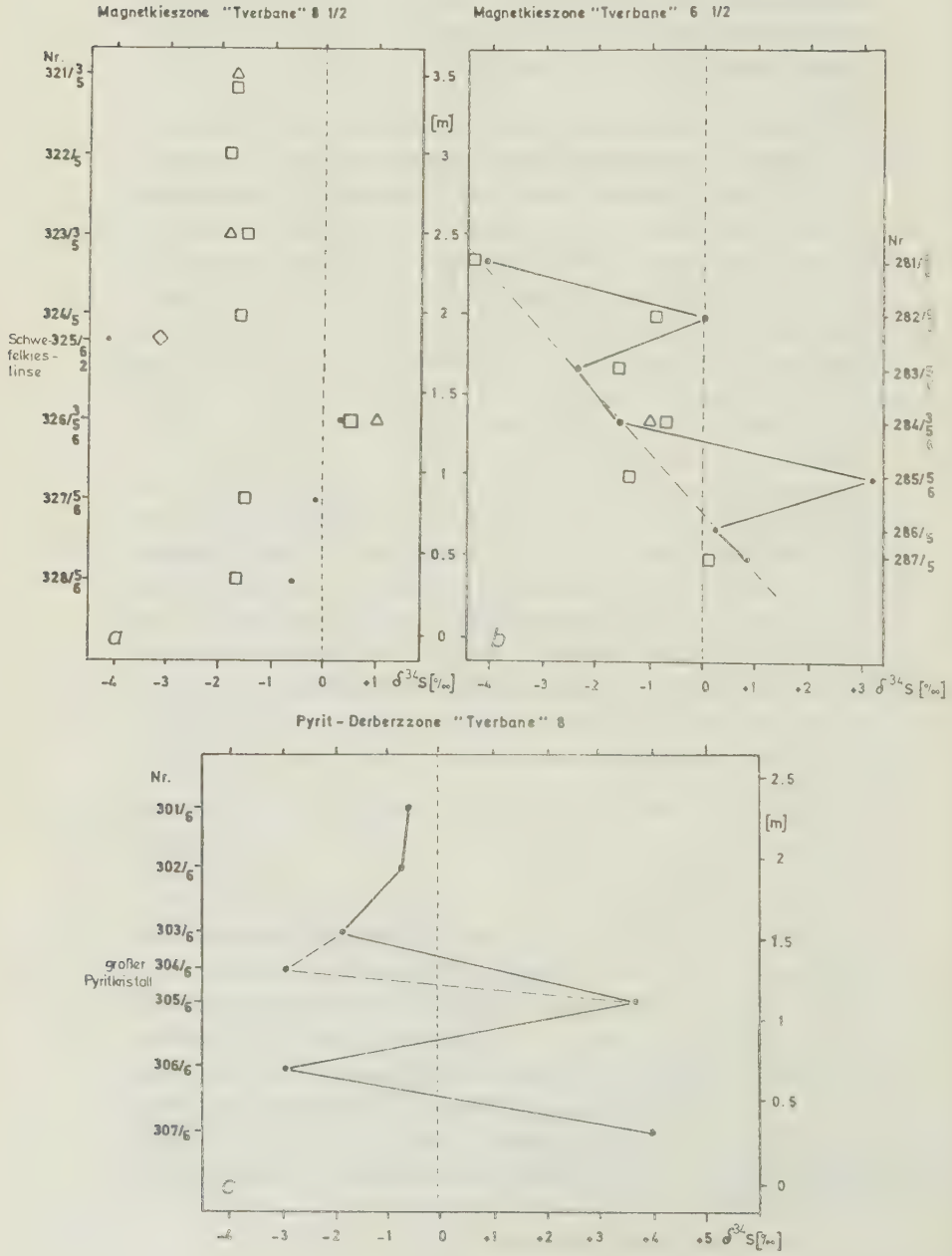


Fig. 11

fer vereinzelt mit Granat. Auch im Erztypus kommt Jakobsbakken eine Sonderstellung zu: häufig liegen an Stellen mit großer Erzmächtigkeit fast ausschließlich Magnetkies und Kupferkies vor.

Im Magnetkies sind stellenweise relativ große (einige cm) mit vielen Fremdeinschlüssen versehene Pyritkristalloblasten vorzufinden. Diese verdanken ihre Entstehung offensichtlich einer Schwefelzufuhr. Weniger mächtige Teile des Erzkörpers bestehen zuweilen fast ganz aus grobkörnigem Pyrit. Mitunter wird auch nur die obere Partie des Erzkörpers aus Schwefelkies aufgebaut, während die Hauptmasse aus Magnetkies besteht. Besonders auffallend sind Schwefelkieslinsen im Meterbereich, die mit scharfer Umgrenzung im Magnetkies liegen. Der Erztypus von Jakobsbakken enthält verhältnismäßig viel Kupferkies.

G.ANGER (1966) berichtet von feiner Bänderung von Magnetkies mit Schwefelkies in Jakobsbakken. Die bezeichnete Stelle konnte zwar nicht ausfindig gemacht werden, jedoch wurden im Haldenmaterial einige Handstücke dieses Erztypus gefunden (siehe Fig. 12). Es wurde untersucht, ob mit Hilfe von Schwefelisotopen-Verhältnissen klargestellt werden kann, ob es sich hierbei um sedimentäre Strukturen handelt.

Aus dem Jakobsbakken-Erz kamen außerdem zur Untersuchung: ein Profil aus Schwefelkiesderberz und zwei Profile aus Magnetkiesderberz.

Allgemein sind die δ-Werte von Jakobsbakken wesentlich niedriger als die der anderen Erzkörper. Es liegt ein verhältnismäßig großer Streubereich der δ-Werte von - 4.3 ‰ bis + 4.0 ‰ vor, was einer Differenz von 8.3 ‰ entspricht. Ein Sammeldiagramm der drei Einzelprofile würde lediglich eine statistische Verteilung der δ-Werte ergeben. Berücksichtigt man ausschließlich die δ-Werte für Magnetkies, so ergibt sich mit Ausnahme der Probe 281/5 ein sehr schmaler Streubereich zwischen - 1.8 ‰ und + 0.5 ‰, also eine Differenz von nur 2.3 ‰.

Jakobsbakken - Schwefelisotope

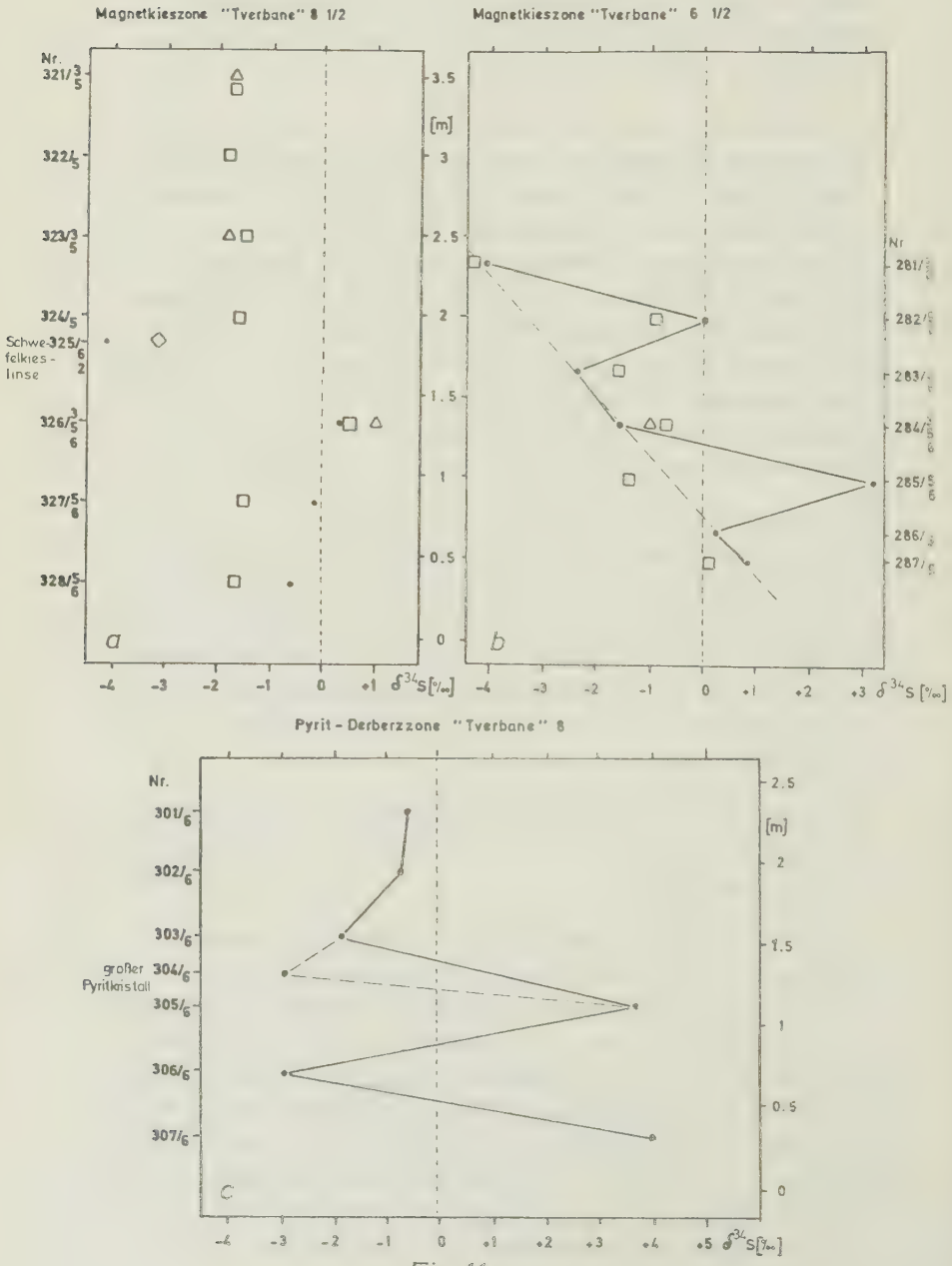


Fig. 11

Fig. 11 b (Magnetkieszone) zeigt den gleichen Gang der δ-Werte zur leichteren Seite vom Liegenden zum Hangenden wie Fig. 3 a (Giken), wobei sich jedoch zwei Werte stark abweichend verhalten.

Fig. 11 c (Schwefelkieszone) zeigt lediglich eine statistische Verteilung der δ-Werte. Im oberen Teil dieser Erzzone treten inmitten des Pyritderberzes dünne (einige mm) zur oberen Be-

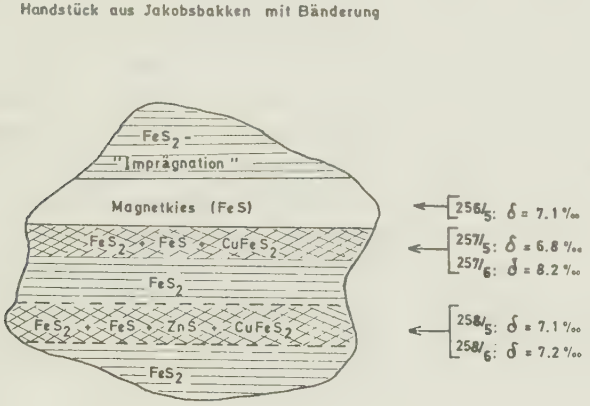


Fig. 12 Maßstab 1:1

grenzung des Erzkörpers parallele Magnetkiesbänder auf. Daß die beiden Proben aus dieser Erzpartie fast identische δ-Werte aufweisen, deutet darauf hin, daß hier bei der Fällung der Sulfide entweder H_2S-Knappheit geherrscht hat, oder ungünstige Eh-pH-Bedingungen größere Fraktionierungsbeträge der Schwefelisotope unmöglich machten. Beides hätte zeitweise die Bildung von Magnetkies zur Folge haben können, weshalb wir in diesem Falle mit einer primär sedimentären Anlage der oben erwähnten dünnen Magnetkiesbänder rechnen.

Fig. 11 a bringt eine weitgehende Homogenisierung der Schwefelisotopen-Verhältnisse zum Ausdruck. Da hier nur wenig Pyrit im Magnetkies vorliegt, konnten nicht zu allen Magnetkiesproben auch Pyritproben separiert werden. Die aus einer Schwefelkieslinse innerhalb dieser Magnetkieszone stammenden Proben 325/6 und 325/2 weichen deutlich in ihren δ-Werten von den übrigen Proben ab.

Fig. 12: an einem gebänderten Handstück mit einer Lage Magnetkies wurden an drei verschiedenen Stellen $\delta^{34}S$-Werte gemessen, um eventuell einen Anhalt für primär sedimentäre Entstehung oder für die Anlage der Bänderung durch Metamorphose-Einwirkung zu finden.

Die Messwerte ergaben nur sehr geringe δ-Differenzen zwischen den Magnetkiesproben aus drei verschiedenen Lagen einerseits (von 6.8 ‰ bis 7.1 ‰) und zwischen diesen und den dazugehörigen Pyritproben andererseits (Pyrit-δ = + 7.2 ‰ und + 8.2 ‰). Wären Pyrit und Magnetkies zusammen ausgefällt worden und hätten ihre Schwefelisotopen-Verhältnisse unverändert bewahrt, so müßte die Differenz zwischen Magnetkies-δ und Pyrit-δ größer sein. Die gemessenen δ-Werte sprechen dafür, daß sich das Isotopen-Gleichgewicht zwischen Magnetkies und Pyrit bei der Metamorphose eingestellt hat. Dabei ist es gleichgültig, ob die Bänderung von FeS und FeS_2 schon sedimentär angelegt wurde oder erst bei der Metamorphose entstanden ist.

5.2 Spurenelemente

5.21 Charlotta

Aus Fig. 13 geht deutlich hervor, daß für Pyrite aus verschiedenen Erztypen bestimmte Spurenelementgehalte typisch sind: die Co-Gehalte im Derberz z.B. sind besonders hoch - bis 1240 ppm (ist im Derberz Magnetkies zugegen, so liegen die Co-Gehalte wiederum höher als in Derberzpartien ohne Magnetkies) - wohingegen die Co-Gehalte im Imprägnationserz (besonders in Serizitschiefern) recht niedrig liegen: sie gehen hier bis auf 13 ppm herunter. Ähnliches gilt auch für Mo, Ag, As, Hg, Bi und Pb. Zwischen den Co- und As-Gehalten ist eine gewisse Parallelität zu beobachten (Fig. 13). Die gut kristallisierten Pyritkuben in Chloritschiefern sind arm an solchen Spurenelementen, die nicht unmittelbar Platz im Pyritgitter finden, also nicht

Spurenelementgehalte der Pyrite von Charlotta

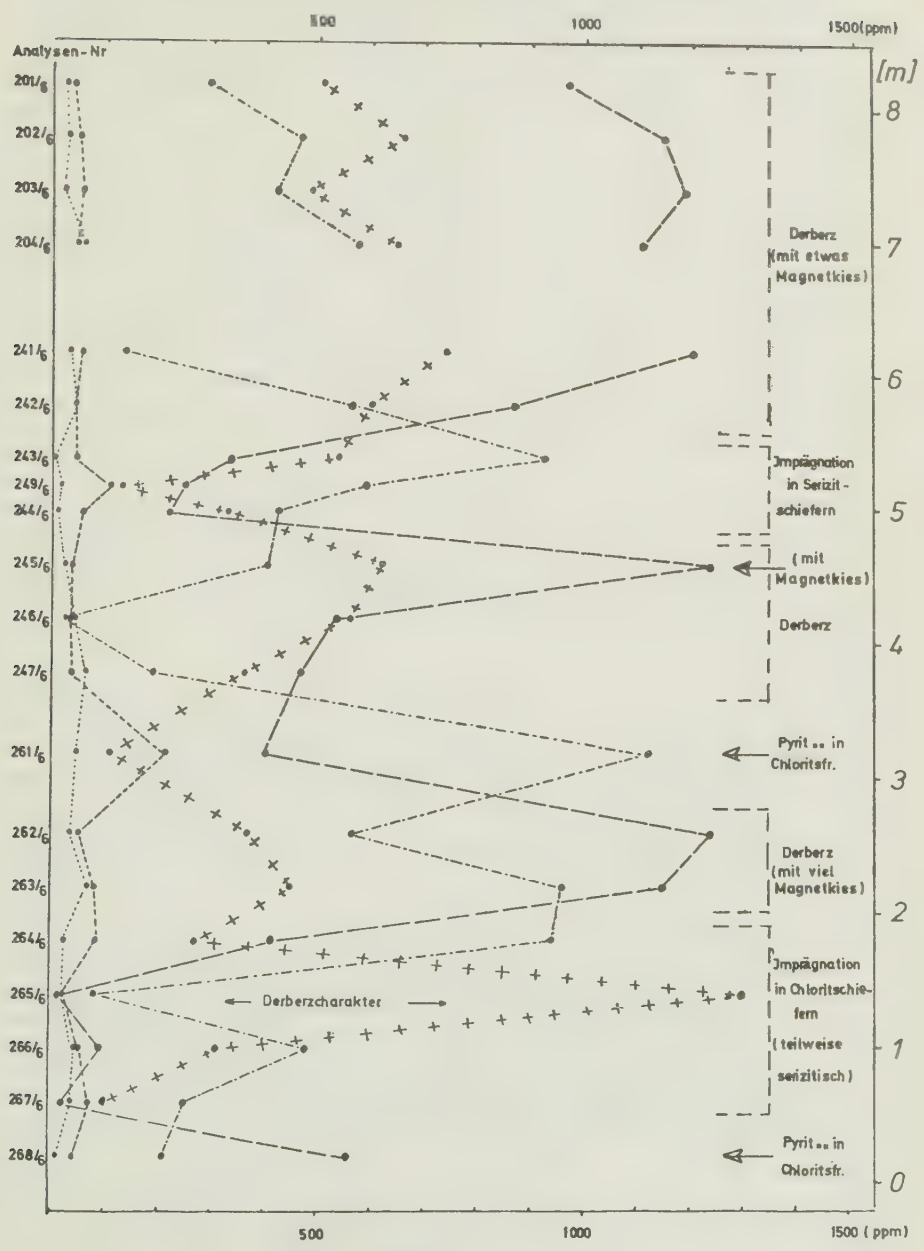


Fig. 13

in größerer Menge diadoch ins Pyritgitter eingebaut werden können. Gerade in diesen Kristallen ist eine ausgesprochene Nickelkonzentration festzustellen, Dies läßt den Schluß zu, daß es sich hier um akzessorischen Pyrit aus chloritisiertem (nickelreichem) Amphibolit handelt (siehe die Gesteinsanalysen von CAMBEL und JARKOVSKY 1967, S. 110).

Aus den Spurenelementgehalten der verschiedenen Erztypen läßt sich ableiten, daß die Derberze mehr oder weniger unverändert noch das ganze Spektrum von Spurenelementen konserviert haben, so wie diese in den Lösungen der "erzführenden Thermen" gefördert wurden. Die Pyrite der Imprägnationserze dagegen mit ihren geringen Gehalten an Ag, Mo, As, Pb und Bi haben einen wesentlichen Teil ihrer Spurenelementgehalte sozusagen "unterwegs" verloren.

Auf die Parallelität von Co, As und $\delta^{34}S$, wie sie in Diagramm Fig. 14 in den oberen zwei Dritteln des gesamten Charlotta-Erzkörpers ersichtlich ist, soll später noch eingegangen werden (siehe Jakobsbakken).

5.22 Giken

Während die Co-, Ni- und Ti-Gehalte in den Diagrammen Fig. 15 a und 15 b innerhalb des Giken-Derberzkörpers jeweils einen ähnlichen Kurvenverlauf haben, sind die Arsenverteilungskurven in diesen beiden Profilen recht unterschiedlich. Mit weniger als 50 ppm sind die Nickelgehalte sehr niedrig.

In der Armerzzone im Hangenden des Giken-Erzes sind dem Derberz gegenüber relativ hohe Nickelgehalte in den Pyriten festzustellen. Arsen fehlt hier dagegen ganz. Nur Pb ist bis zu 280 ppm anwesend. Die Titangehalte sind in der Armerzzone ebenso wie im Imprägnationserz im Liegenden des Giken-Erzes wesentlich höher als im Giken-Erz selbst.

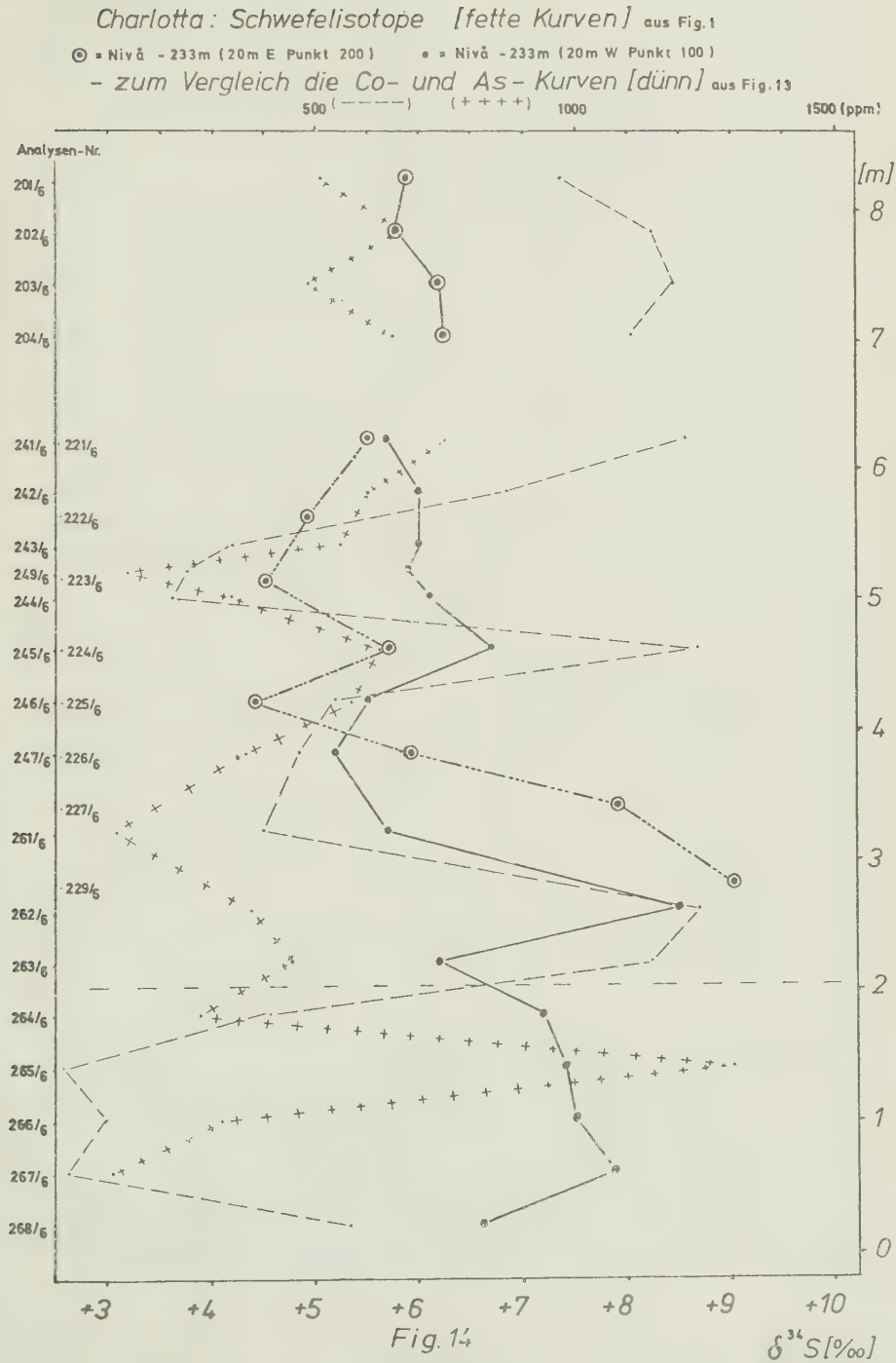

Charlotta: Schwefelisotope [fette Kurven] aus Fig.1
⊙ = Nivå -233m (20m E Punkt 200) • = Nivå -233m (20m W Punkt 100)
- zum Vergleich die Co- und As- Kurven [dünn] aus Fig.13
500 (————) (++++) 1000 1500 (ppm)
Analysen-Nr.
201/6
202/6
203/6
204/6
241/6
242/6
243/6
249/6
244/6
245/6
246/6
247/6
261/6
262/6
263/6
264/6
265/6
266/6
267/6
268/6
221/6
222/6
223/6
224/6
225/6
226/6
227/6
229/5
[m]
8
7
6
5
4
3
2
1
0
+3
+4
+5
+6
+7
+8
+9
+10
δ34S[‰]

Fig. 14

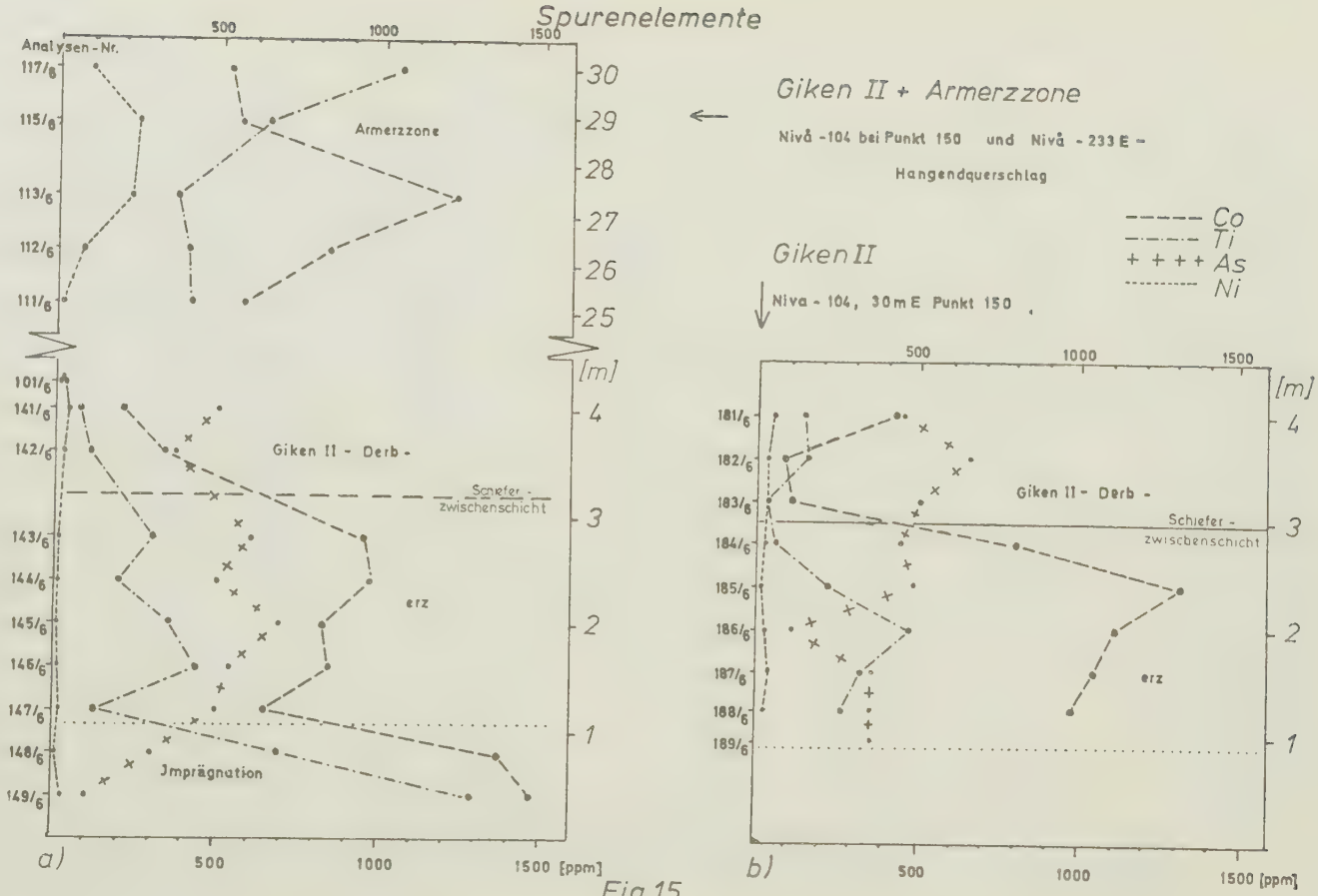

Spurenelemente
Giken II + Armerzzone
Nivå -104 bei Punkt 150 und Nivå -233 E -
Hangendquerschlag
Co
Ti
As
Ni
Giken II
Niva - 104, 30 m E Punkt 150
Analysen-Nr.
117/6
115/6
113/6
112/6
111/6
Armerzzone
101/6
141/6
142/6
Giken II - Derb -
Schiefer - zwischenschicht
143/6
144/6
145/6
146/6
147/6
148/6
149/6
erz
Imprägnation
500
1000
1500
[m]
30
29
28
27
26
25
4
3
2
1
a)
500
1000
1500 [ppm]
181/6
182/6
183/6
184/6
185/6
186/6
187/6
188/6
189/6
Giken II - Derb -
Schiefer - zwischenschicht
erz
b)
500
1000
1500 [ppm]

Fig.15

5.23 Pyritporphyroblast aus Giken

Ebenso wie schon anhand der Messwerte der Schwefelisotopen-Verhältnisse (Fig. 4) können wir auch mit Hilfe der Spurenelement-Gehalte (speziell Co, Ti, Mo) zwischen einer Kernzone und einer Außenzone unterscheiden. In Fig. 16 a wird die starke Affinität des Co zum Pyrit schon in der ersten Kristallisationsphase sehr schön demonstriert: die gleiche Kernzone, die schon durch die δ^{34}S-Werte charakterisiert wurde, weist außerordentlich hohe Co-Gehalte (bis 1700 ppm) auf. Da in der Folge die Umgebung relativ an Co verarmte, konnten in der Anwachszone des Pyritporphyroblasten sukzessive nur immer geringere Co-Gehalte eingebaut werden (ca. 1000 ppm).

Interessant ist auch die Verteilungskurve von Titan (Fig. 16 c): hier haben wir eine noch stärker ausgeprägte Symmetrie als sie die Co-Verteilungskurve aufweist. Es sei hier jedoch angemerkt, daß die Titangehalte auf feinsten Einschlüssen von Ilmenit beruhen. Es läßt sich jedoch aus dem Diagramm ablesen, daß während des Wachstums des Porphyroblasten in dessen Umgebung das Titan relativ angereichert wurde. Da dieses anders als Co nicht in das Pyritgitter eingebaut werden kann, mußte der Pyritporphyroblast schließlich vermehrte Einschlüsse von Ilmenit hinnehmen. In diesem Zusammenhang ist eine gewisse Rhythmik in der Ti-Konzentration zu erkennen. Daß zwischen Vanadium und Titan eine enge Beziehung besteht, zeigt die Ähnlichkeit zwischen der Vanadium- (Fig. 16 d) und der Titan-Verteilungskurve (Fig. 16 c).

Obgleich Mo bei den geringen Spuren, in denen es in Pyrit vertreten ist, kein eigenes Mineral bildet, verhält es sich doch ähnlich wie Titan, Diagramm Fig. 16 b bringt dies zum Ausdruck (die gestrichelte Linie wurde durch die Mittelwerte (X) von jeweils zwei benachbarten Messwerten gelegt).

Pyritporphyroblast : Spurenelemente

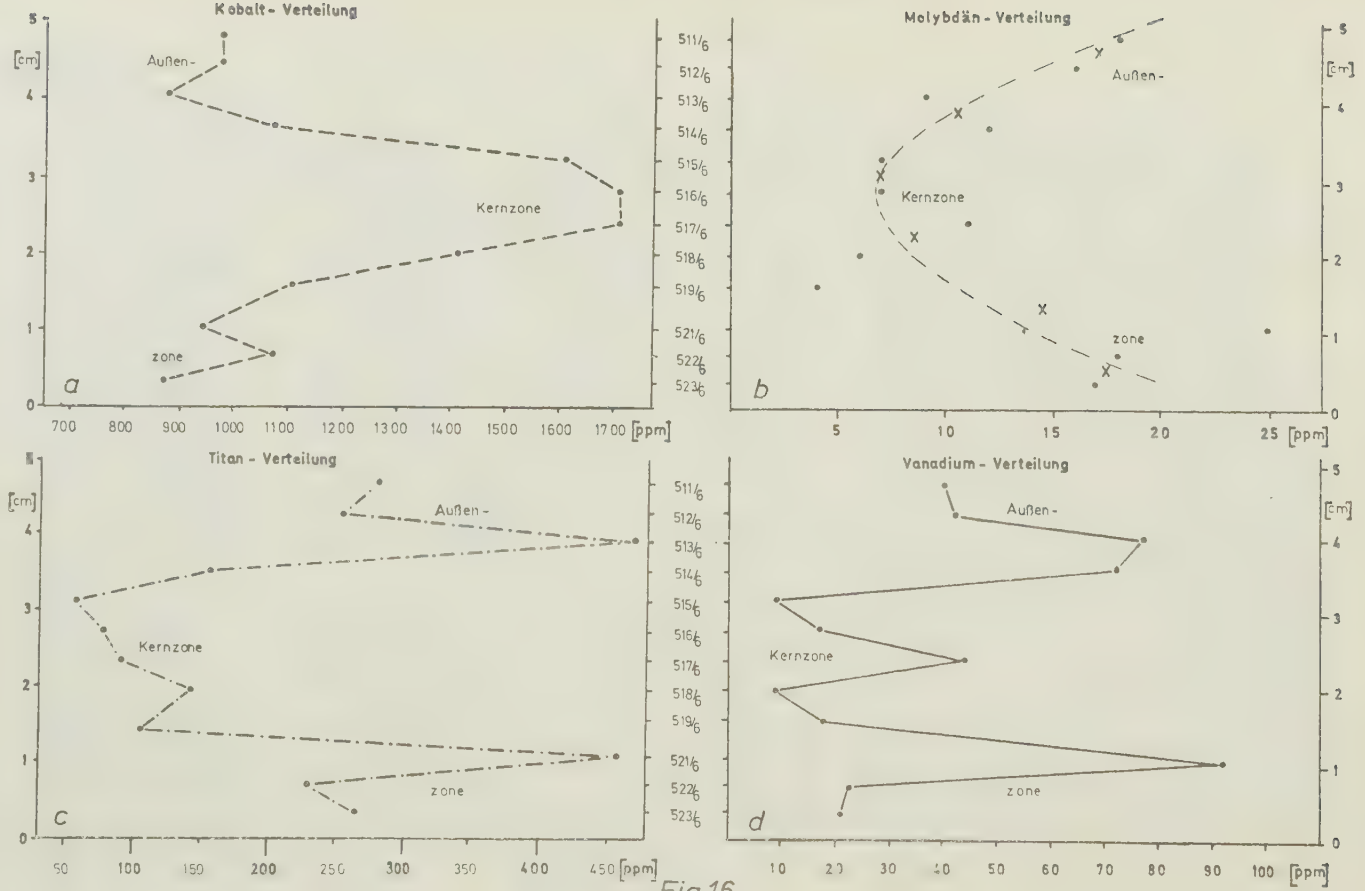


Fig.16

So große Unterschiede im Spurenelement-Gehalt innerhalb eines Kristalls, wie es das Beispiel des Pyritporphyroblasten zeigt, kommen sicher vorwiegend in großen Kristallen vor. Prinzipiell zeigen aber auch kleinere Pyritkriställchen Unterschiede im Spurenelement-Gehalt innerhalb ein und desselben Korns, wie dies von A.SCHNEIDER (1971, Göttingen) in einer noch unveröffentlichten Untersuchung anhand von Mikrosonden-Aufnahmen der Ni- und Co-Gehalte gezeigt werden kann. Damit erweist sich jeder Versuch, die Entstehungstemperaturen der Erze bzw. die bei der Metamorphose erreichten Temperaturen anhand von Verteilungskoeffizienten von beispielsweise Ni und Co zwischen in Berührungsparagenese vorliegendem Pyrit und Magnetkies als recht fragwürdig. Das zuletzt erreichte Gleichgewicht stellt sich nur in der äußersten Zone der Pyritkörner zum Magnetkies ein. Dabei kann die Spurenelement-Verteilung im Magnetkies durchaus homogen sein (im Magnetkies stellt sich eine Homogenisierung der Spurenelement-Verteilung wesentlich schneller ein als im Pyrit - siehe auch H.L.BARNES (1967)). Zonarstrukturen dieser Art sind im übrigen auch von Zinkblende bekannt. Untersuchungen an Randzonen getrennt vom übrigen Kristallkörper werden wohl nur mit der Mikrosonde oder ähnlich konzipierten Geräten möglich sein, nicht jedoch bei der Präparationstechnik, wie sie für die Untersuchungen mithilfe des Emissionsspektrographen nötig ist.

5.24 Palmbergzone

Charakteristisch für die Palmbergzone (Fig. 17 b) (wie schon für die Armerzzone im Hangenden von Giken (Fig. 15 a) ist die beinahe völlige Abwesenheit von Ag, Mo, As, Pb, Bi und Hg. Auch hier ziehen wir aus den relativ hohen Nikkel-Gehalten der Pyrite aus Chloritschiefern den Schluß, daß es sich wenigstens teilweise um akzessorische Pyrite aus chloritisiertem Amphibolit handelt. Nach B.CAMBEL und J.JARKOVSKY (1967, S. 210) sprechen auch die ausgesprochen niedrigen Mo-, Ag-, Pb- und As-Gehalte für diese Annahme.

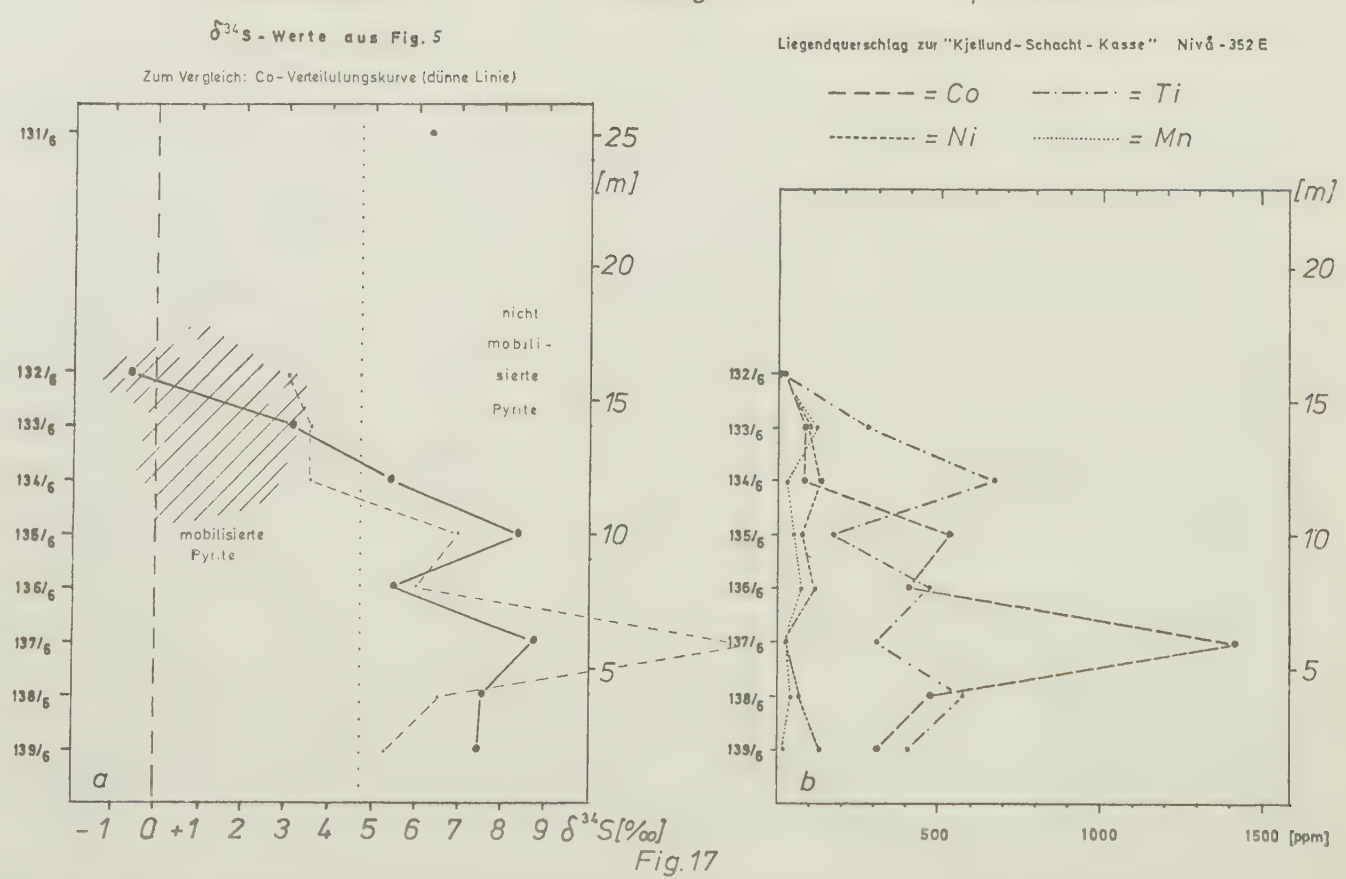

Schwefelisotope
- Palmbergzone -
Spurenelemente
δ34S - Werte aus Fig. 5
Zum Vergleich: Co - Verteilulungskurve (dünne Linie)
Liegendquerschlag zur "Kjellund - Schacht - Kasse" Nivå - 352 E
= Co
= Ti
= Ni
= Mn
131/6
132/6
133/6
134/6
135/6
136/6
137/6
138/6
139/6
25
20
15
10
5
[m]
nicht mobilisierte Pyrite
mobilisierte Pyrite
a
b
-1 0 +1 2 3 4 5 6 7 8 9 δ34S[‰]
500
1000
1500 [ppm]

Fig. 17

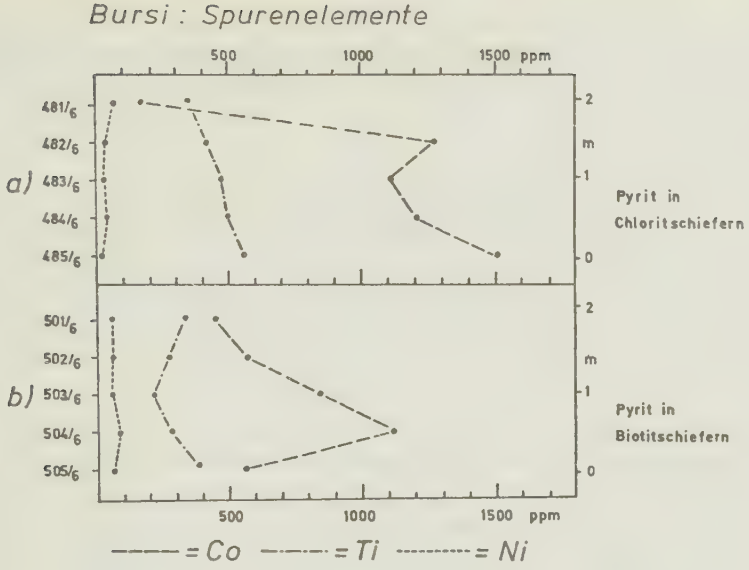


Fig. 18

In Diagramm Fig. 17 a wird eine Parallelität der Co-Gehalte und der $\delta^{34}S$-Werte deutlich. Diese Parallelität ist darauf zurückzuführen, daß die beiden Analysen 132/6 und 133/6, welche niedrige Co-Gehalte und kleine $\delta^{34}S$-Werte ergaben, zu mobilisierten Pyriten gehören. Für solche Pyrite sind niedrige Co-Gehalte und kleine δ-Werte charakteristisch (siehe auch Tabelle III). Eine noch weitergehende Parallelität von Co und $\delta^{34}S$ in den im Liegenden folgenden Pyrit-Analysen mag mit einer Teilmobilisation einzelner Pyrite erklärt werden, könnte aber auch Zufall sein.

5.25 Bursi

Die Spurenelemente des Pyrits in Biotitschiefern von Bursi (Fig. 18 b) weisen gegenüber denen in Chloritschiefern (Fig. 18 a) außer einer geringfügigen Abnahme von Titan (Einbau in den Biotit?), nur wenig höhere Nickel-Gehalte und einer etwas stärkeren Abnahme von Kobalt kaum bemerkenswerte Unterschiede auf. Lediglich die relativ hohen

Hg-Gehalte der Pyrite in Chloritschiefern fallen auf (siehe Tabelle I). So hohe Hg-Gehalte sind in keinem anderen Imprägnationserz von Sulitjelma gemessen worden.

5.26 Hankabakken I und II

Die Spurenelement-Gehalte der Pyrite von Hankabakken I (Fig. 19) besitzen aufgrund der statistischen Verteilung der Messwerte nur wenig Aussagekraft. Die Nickelgehalte sind deutlich niedriger als in den Pyriten aus Chloritschiefern der Palmbergzone oder Armerzzone im Hangenden von Giken.

Wie schon in Giken II beobachtet, zeigen auch in Sorjus (= Hankabakken II) die Co-Diagramme von mehreren (drei) gemessenen Profilen (Fig. 20 c) einen recht ähnlichen Verlauf. Somit erscheint es hier eher möglich, mit Hilfe von Spurenelement-Gehalten Erzhorizonte zu korrelieren, als mit S-Isotopen-Verhältnissen. Im übrigen zeigen auch die drei Ti-Kurven von Fig. 20 a untereinander eine ausgesprochene Ähnlichkeit in ihrem Verlauf. Da jedoch Titan nicht in das Pyritgitter eingebaut wird, hängt es sehr von der jeweils angewandten Technik der Pyritseparation ab, ob man hier eine gewisse Konstanz der Ti-Werte in der Lateralen eines Erzbandes mißt oder nicht. Wie schon betont, wurde rein optisch separiert, feinere Verwachsungen verschiedener Erzmineralien konnten also nur unvollständig oder gar nicht voneinander getrennt werden. Gerade diese Verunreinigungen geben oft wertvolle Aufschlüsse, die bei hundertprozentiger Pyritseparation nicht mehr zu erhalten wären (es sei hier z.B. an die Ti-Verteilung in einem Pyritporphyroblasten erinnert - später werden wir sehen, daß z.B. der Mn-Gehalt der Eisensulfide vorwiegend von deren Zink(blende)gehalten abhängt usw.). Lediglich die drei Ni-Kurven von Fig. 20 b weisen im unteren Drittel so starke Abweichungen voneinander auf, daß man bei zwei Verteilungskurven sogar von strikter Gegenläufigkeit sprechen muß.

Hankabakken II = Sorjus (rechts) - die Spurenelemente Ti, Co, Ni von jeweils drei Profilen:

Hankabakken I (links) - Spurenelemente: ---- = Co ..... = Ni -·-·- = Ti ..... = Mn

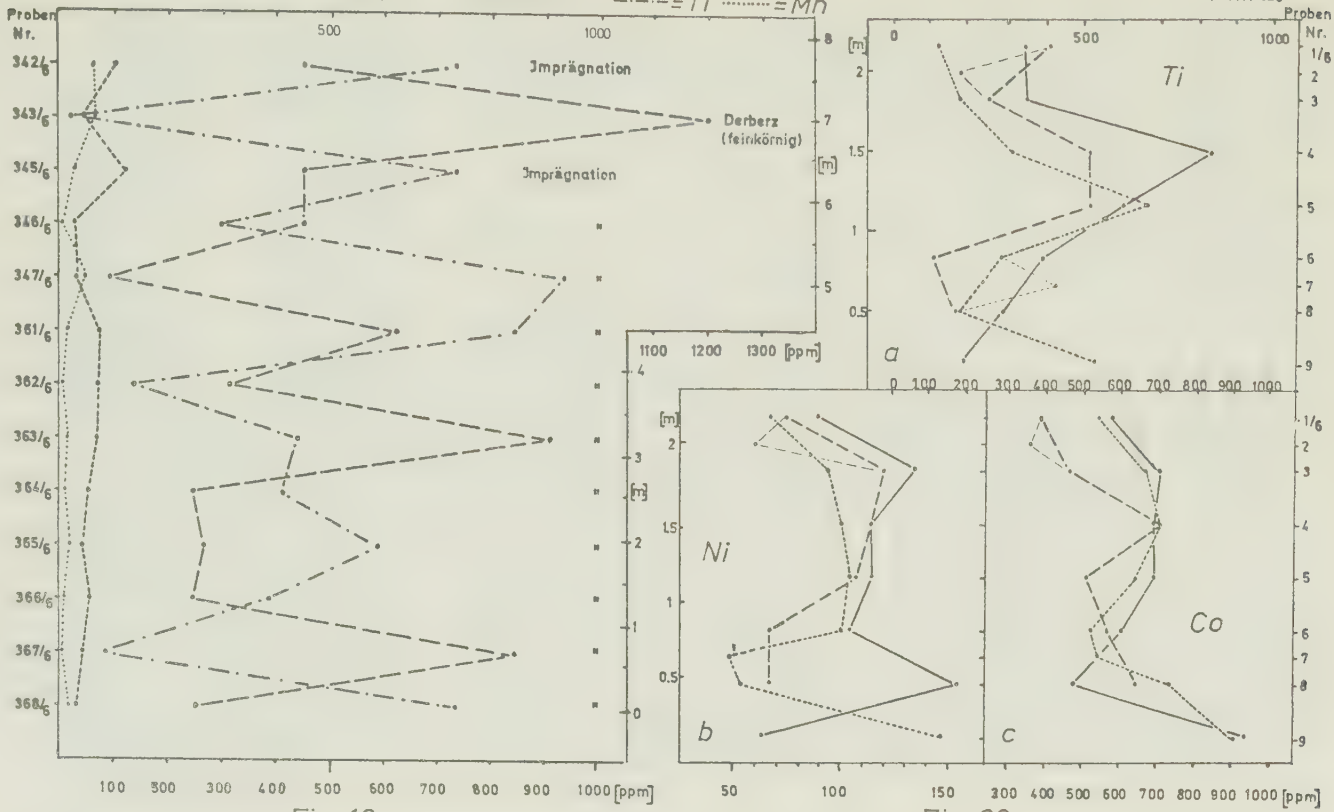


Fig. 19

Fig. 20

5.27 Jakobsbakken

Aus Diagramm Fig. 21 a ist ersichtlich, daß die Pyritproben aus den Derberzpartien mit vorherrschend oder ausschließlich Pyrit verhältnismäßig niedrige Co-Gehalte aufweisen (zwischen ca. 400 und 1000 ppm), während Pyritproben aus der Magnetkieszone wesentlich höhere Co-Gehalte haben (zwischen 2100 und 3200 ppm). Hier ist auch eine gewisse Parallelität der Co- und As-Gehalte ersichtlich, welche besonders deutlich in Diagramm Fig. 21 b zum Ausdruck kommt. Dies ist nicht verwunderlich: Co wie auch As zeigen deutlich eine wesentlich größere Affinität zu Pyrit als zu Magnetkies. Wenn das Erz auf Vorhandensein oder Fehlen von Magnetkies untersucht wird, dann stellt sich oft heraus, daß die hohen As- und Co-Gehalte dort im Pyriterz auftreten, wo Magnetkies zugegen ist (siehe auch Charlotta, Diagramm Fig. 13 und 14). Außerdem zeigen größere Pyrite auch höhere Co- und As-Gehalte (das Ansteigen der Co-Gehalte in großen Pyriten wurde schon von HEGEMANN (1943) beobachtet). Auch Hg zeigt ähnliches Verhalten (Tabelle I): es findet offensichtlich im Magnetkies keinen Platz und reichert sich so im Pyrit an (Hg ist normalerweise an Zinkblende gebunden, da aber der Zinkblende-Gehalt der zur Messung gekommenen Magnetkiesproben meist erheblich größer ist als der der Pyritproben, erscheint es möglich, daß Hg z.T. im Pyritgitter steckt.).

Die zu Diagramm Fig. 21 a gehörenden Magnetkiese zeigen keine Besonderheiten in der Verteilung der Spurenelemente - dies ist auch im Hinblick auf die sich rasch einstellende Homogenität der Spurenelement-Gehalte im Magnetkies nicht verwunderlich - sie sind daher nicht in Form eines Diagramms aufgeführt.

Durch die Lösungsvorgänge während der Metamorphose erfolgte eine Migration der ursprünglich mitgefällten Mikroelemente, die sich nun unterschiedlich auf die neu

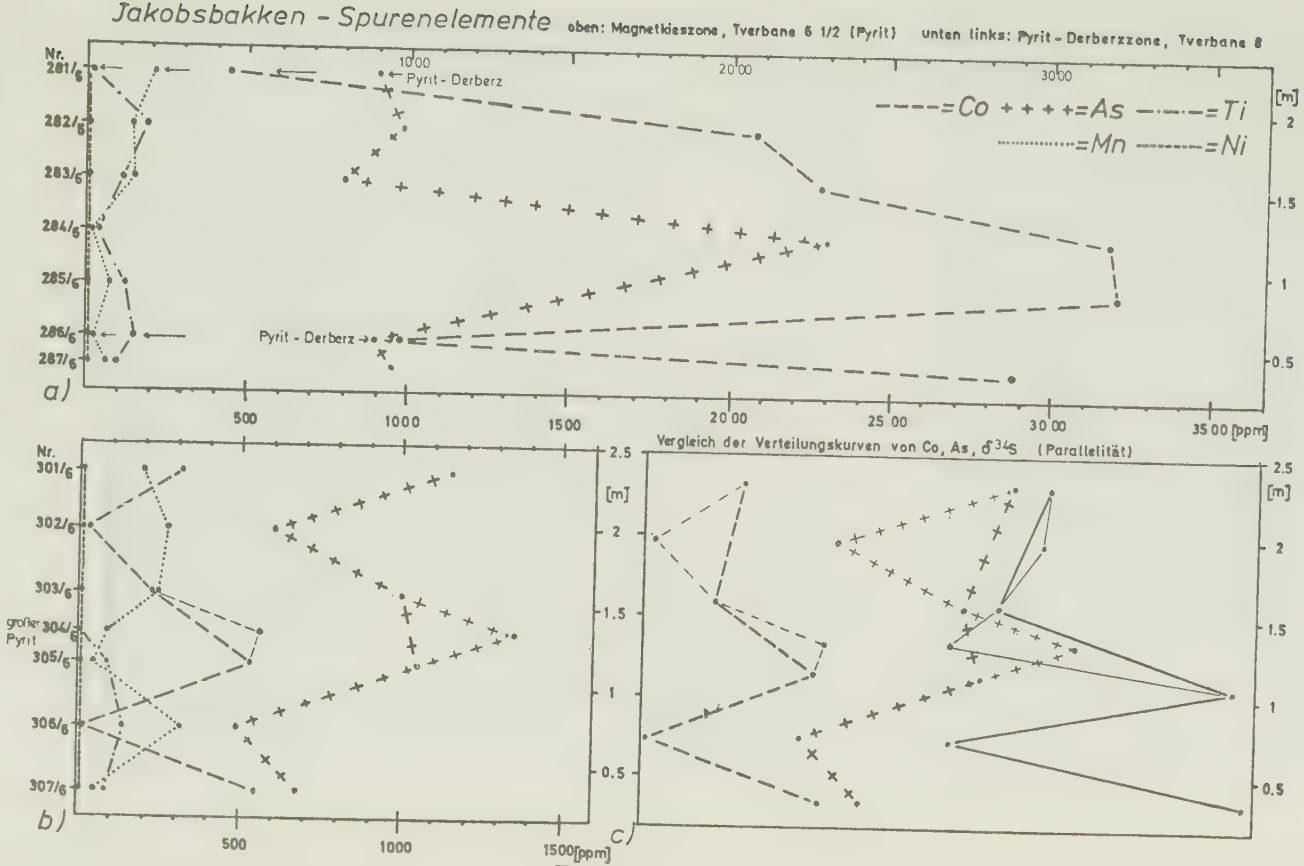

Jakobsbakken - Spurenelemente
oben: Magnetkieszone, Tverbane 6 1/2 (Pyrit)
unten links: Pyrit - Derberzzone, Tverbane 8
Nr.
281/6
282/6
283/6
284/6
285/6
286/6
287/6
1000
2000
3000
← Pyrit - Derberz
Pyrit - Derberz →
=Co + + + +=As
=Ti
=Mn
=Ni
[m]
2
1.5
1
0.5
a)
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500 [ppm]
Vergleich der Verteilungskurven von Co, As, δ34S (Parallelität)
Nr.
301/6
302/6
303/6
großer Pyrit
304/6
305/6
306/6
307/6
b)
500
1000
1500[ppm]
c)

Fig. 21

entstehenden Pyritkristalloblasten (durch stellenweises Aufschwefeln von Magnetkies bei örtlich unterschiedlichem Schwefelpartialdruck bedingt) und den verbleibenden Magnetkies verteilen. Da Co, As und Hg kaum im Magnetkies eingebaut werden können, wo sie bessere Bedingungen für einen Gittereinbau vorfinden, reichern sich diese Elemente in den Pyritkristalloblasten an. Ni, Ti und Mn dagegen werden hauptsächlich in Magnetkies eingebaut. Ni geht diadoch in das Magnetkiesgitter ein, während Mn nur teilweise im Magnetkiesgitter, vorzugsweise jedoch in den Zinkblendeeinschlüssen des Magnetkieses steckt (siehe auch Fig. 24 b), da Mn eine größere Affinität zu ZnS als zu FeS hat. Titan schließlich steckt hauptsächlich in Form von Ilmeniteinschlüssen im Magnetkies. Auffallend ist, daß es in den schmalen Schwefelkies-Derberzpartien innerhalb der Magnetkieszone zu keiner derartigen Anreicherung von Co, As und Hg gekommen ist wie in den Pyritkristalloblasten (Fig. 21 a). Diese Partien stellen sedimenären Pyrit dar und konnten daher nicht mehr Co, As und Hg binden als der Schwefelkies in Fig. 21 b.
Parallel mit der Aufteilung der Spurenelemente zwischen Pyrit und Magnetkies geht auch eine Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen diesen beiden Sulfiden. Da außer Co, As und Hg auch ^{34}S eine größere Affinität zu Pyrit hat, finden wir häufig eine Parallelität der $\delta^{34}S$-Werte mit den Co- und As-Gehalten der Pyrite bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnetkies (siehe Charlotta, Fig. 14).

Finden wir eine solche Parallelität in einer Erzpartie, in der kein oder nur wenig Magnetkies gebildet wurde (Fig. 21 b, c), so müssen wir annehmen, daß es in dieser Partie an unterschiedlichen Stellen zu unterschiedlich starker Mobilisierung und Neukristallisation von Pyrit kam. Da Co, As und ^{34}S bei der Mobilisierung vorwiegend in den Restiten zurückbleiben, müssen die mobilisierten Neubildungen an diesen Spurenelementen und an ^{34}S entsprechend verarmt sein.

Dies ist jedoch nur eine Regel und kein striktes Gesetz. Die Ausnahme von dieser Regel wird demonstriert durch die Verhältnisse in dem großen Pyritkristall 304/6 in Fig. 21 b, c. Daß es sich hier um mobilisierten Pyrit handelt, wird durch die Verarmung an ^{34}S angezeigt. Die gleichzeitige Anreicherung von Co und As lassen sich wohl nur unter Annahme besonderer Bedingungen erklären, die wir nicht rekonstruieren können. Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß auch HEGEMANN (1943) schon die Beobachtung gemacht hat, daß große Pyritkristalle oft höhere Co-Gehalte aufweisen als das feinkörnigere Derberz. Daß darüber hinaus die Spurenelement-Gehalte innerhalb eines größeren Pyrits stark schwanken können, wurde in Fig. 16 gezeigt.

Bei der Parallelität von Co und As in den Pyriten der stark metamorphen Erze von Jakobsbakken könnte übrigens auch an einen isomorphen Einbau von Cobaltin in den Pyrit gedacht werden. Die recht ähnlichen Gitterparameter dieser beiden Minerale (Pyrit (FeS_2) hat a_o = 5.61 Å bis 5.42 Å und Z = 4, Cobaltin (CoAsS) hat a_o = 5.61 Å und Z = 4 - STRUNZ,H. 1966) legen uns diese Vermutung nahe.

Abschließend sei bemerkt, daß Jakobsbakken insgesamt niedrigere Co-, Ni- und Ti-Gehalte und kleinere $\delta^{34}S$-Werte der Pyrite, dafür aber etwas höhere Mn- und As-Gehalte als Giken II zeigt. Die Mo- und Ag-Gehalte unterscheiden sich nicht wesentlich von denen in Giken II.

6. Schwefelisotopen-Verhältnisse in Sulfidpaaren

In den drei folgenden Diagrammen sind die δ-Werte von "paragenetischen" Sulfidpaaren gegeneinander aufgetragen, wobei der δ-Wert jeweils eines Sulfids gleich Null gesetzt wurde.

6.1 Pyrit-Kupferkies

Für die Erzkörper Giken und Charlotta (Fig. 22) fällt Kupferkies-δ generell kleiner als Pyrit-δ aus. Hier

haben sich offensichtlich echte Isotopen-Gleichgewichte eingestellt, so wie sie die Berechnungen von H.SAKAI und D.J.BACHINSKY voraussetzen. ^{34}S hat sich konsequent in der Reihenfolge Pyrit > Kupferkies angereichert. Der δ-Differenzwert für Kupferkies - Pyrit im Gikenerzkörper liegt (bei leider nur drei Messungen) bei - 0.57 ‰ und im Charlottaerz bei - 0.43 ‰.

Im Bursierz konnte sich anscheinend kein Isotopen-Gleichgewicht einstellen: hier ist eine Teilmobilisation (vor allem des Kupferkieses) zu beobachten. Folglich kann hier auch nicht von echter Paragenese gesprochen werden. Wenn daher Kupferkies-δ teilweise größer ist als Pyrit-δ , so kommen damit die gestörten Gleichgewichtsbedingungen in Bursi zum Ausdruck.

Der durchschnittliche δ-Differenzwert zwischen Kupferkies und Pyrit in allen drei Erzkörpern liegt bei - 0.48 ‰.

6.2 Pyrit-Zinkblende

Die in Fig. 22 dargestellten δ-Differenzwerte zwischen Zinkblende und Pyrit sind leider für eine gut fundierte Aussage zahlenmäßig zu gering - ein einzelner stark abweichender δ-Wert kann das Gesamtbild noch zu stark beeinflussen, wie beispielsweise der δ-Wert von Analyse 325/2 mit einer δ-Differenz gegenüber Pyrit von + 0.9 ‰, der wegen stark abweichender Bedingungen (Schwefelkies-Linse innerhalb Magnetkieszone) nicht mit in das Diagramm aufgenommen wurde. Außerdem handelt es sich bei den Zinkblende-Analysen um chemisch aufbereitetes Material, bei dem nicht ganz sicher ausschließlich ZnS-Schwefel separiert werden konnte. Dennoch paßt sich der erhaltene mittlere δ-Differenzwert von etwa - 0.35 ‰ erstaunlich gut in die theoretisch berechnete Reihenfolge der ^{34}S-Anreicherung von Pyrit > Zinkblende > Kupferkies ein.

$\delta^{34}S$-Werte von Kupferkies und Zinkblende gegen δ-Pyrit aufgetragen

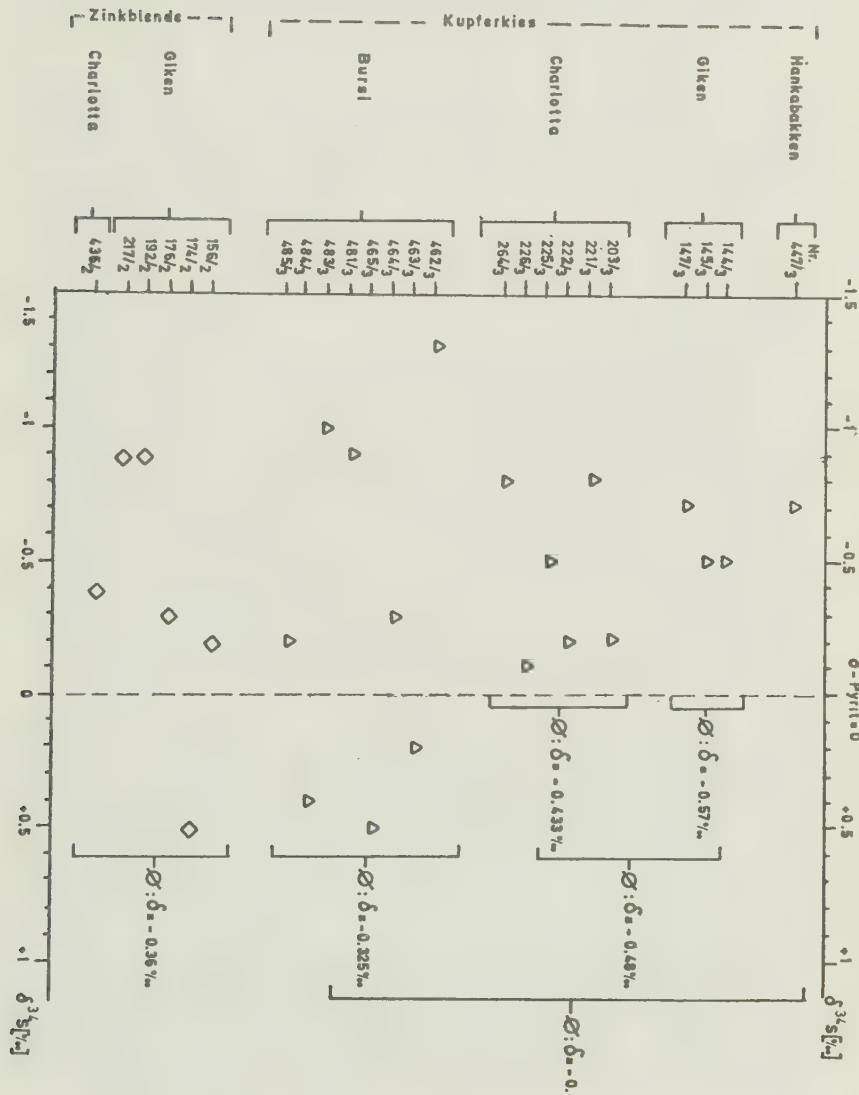


Fig. 22

6.3 Pyrit-Bleiglanz

Aus einem Quarzgang kamen mobilisierter Pyrit + Bleiglanz zur Messung. Die Bedingungen, die zur Paragenese von Pyrit und Bleiglanz geführt haben, sind daher andere als sie in den Erzkörpern herrschten.

In der Literatur sind Daten zu Isotopen-Gleichgewichten bei verschiedenen Temperaturen nur für die Sulfidpaare Pyrit - Bleiglanz, Bleiglanz - Zinkblende und Pyrit - Zinkblende zu finden. In der vorliegenden Arbeit kamen von diesen Paragenesen nur sechsmal das Sulfidpaar Pyrit - Zinkblende und einmal das Sulfidpaar Pyrit - Bleiglanz zur Messung, wobei in beiden Fällen nicht die gleichen Bedingungen zur Paragenese geführt haben: die Sulfidpaare Pyrit - Zinkblende stammen aus Derberz, und spiegeln somit das bei der Metamorphose erreichte S-Isotopen-Gleichgewicht wider, während das Sulfidpaar Pyrit - Bleiglanz zwar wahrscheinlich bei den Temperaturen der Metamorphose mobilisiert wurde, aber wohl erst nach einer gewissen Abkühlung zur Platznahme kam und dementsprechend das S-Isotopen-Gleichgewicht bei der Temperatur während des Absatzes aus Lösung widerspiegelt. Allerdings muß hier gesagt werden, daß aufgrund der wenigen δ-Werte nur sehr unsichere Temperaturangaben gewonnen werden können - dies gilt insbesondere für das einzelne FeS_2 - PbS-Paar.

Für die von uns gemessenen δ-Werte des Paares ZnS - FeS_2 ergibt sich nach D.J.BACHINSKY für den mittleren δ-Differenzwert von - 0.36 ‰ eine Temperatur von etwa 750° C und nach J. GROETENBOER und H.P.SCHWARCZ (1969) von 650° C. Letzterer Wert dürfte hier auch bei der Metamorphose erreicht worden sein.

Der δ-Differenzwert für das Sulfidpaar Bleiglanz - Pyrit von - 3.1 ‰ ergibt den oben genannten Autoren zufolge in der gleichen Reihenfolge die Temperaturen ca. 550° C und ca. 300° C. Wir sehen also, daß die in der Literatur ver-

öffentlichten Gleichgewichts-Temperaturen für Schwefelisotopen-Verhältnisse des Sulfidpaares Pyrit - Bleiglanz erheblich divergieren. Bei 550° C hätten wir es mit pneumatolytischen Lösungen zu tun, während wir bei 300° C einen Absatz der Sulfide aus echten (hydrothermalen) Lösungen unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers hätten. Immerhin können uns diese Temperaturangaben ein Hinweis dafür sein, daß die in dem Quarzgang sekundär abgesetzten Sulfide tatsächlich bei niedrigeren Temperaturen zur Kristallisation kamen, als sie während des Höhepunktes der Metamorphose herrschten.

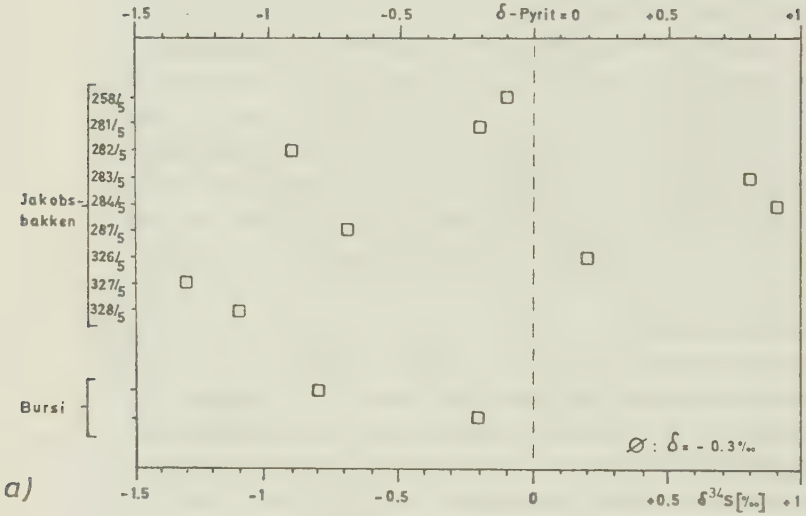
6.4 Pyrit-Magnetkies

In Fig. 23 a sind die δ-Differenzen zwischen Pyrit und Magnetkies aus Jakobsbakken und Bursi aufgetragen. Die große Streubreite dieser Werte bringt ein starkes Ungleichgewicht in der S-Isotopen-Verteilung gut zum Ausdruck. Obwohl der Jakobsbakken-Erzkörper wohl nicht mehr als geschlossenes System zu betrachten ist, und sich demzufolge auch keine echten S-Isotopen-Gleichgewichte mehr zwischen verschiedenen Sulfidpaaren einstellen konnten, soll dieser Erzkörper so behandelt werden, als läge hier ein geschlossenes System vor. Trägt man möglichst viele δ-Differenzwerte zwischen Magnetkies und Pyrit in einem Diagramm zusammen, so kommt man zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß auch hier der mittlere δ-Differenzwert von etwa - 0.3 ‰ gut in die Reihenfolge der ^{34}S-Anreicherung Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies paßt.

6.5 Magnetkies-Kupferkies

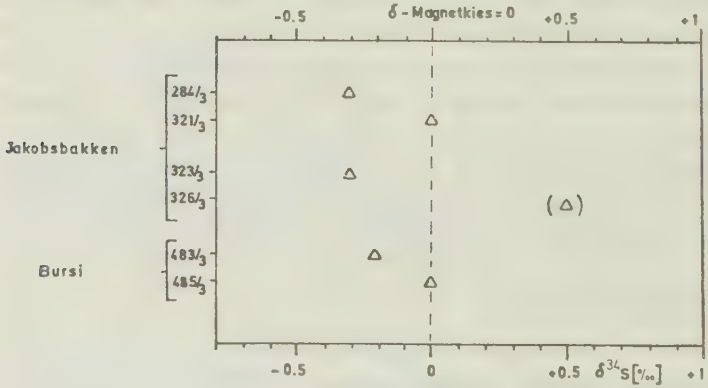
Die δ-Werte von Kupferkies gegen Magnetkies-δ (Fig. 23 b) aufgetragen ergeben einen mittleren δ-Differenzwert von etwa 0.16 ‰. Dieser Wert würde bei größerer Analysenzahl wahrscheinlich noch etwas steigen.

$\delta^{34}S$-Werte von Magnetkies gegen Pyrit aufgetragen:



a)

$\delta^{34}S$-Werte von Kupferkies gegen Magnetkies aufgetragen:



b)

Gesamt Ø : δ = - 0.05 ‰

ohne Probe $32/_{63}$ - Ø : δ = - 0.16 ‰

Fig. 23

Die Reihenfolge der ^{34}S-Anreicherung mit δ-Differenzangaben wäre also für Sulitjelma:

Pyrit > Magnetkies : δ = 0.3 °/oo
Magnetkies > Zinkblende: δ = 0.06°/oo
Zinkblende > Kupferkies: δ = 0.12°/oo
Pyrit > Zinkblende : δ = 0.36°/oo
Pyrit > Kupferkies : δ = 0.48°/oo
Magnetkies > Kupferkies: δ = 0.16°/oo

7. Spurenelemente in Sulfidpaaren

Die Spurenelement-Gehalte sind, sofern sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, in folgender Reihenfolge in den Mineralien Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende abgestuft:

Kobalt : Pyrit≫Magnetkies >Kupferkies
Nickel : Magnetkies >Kupferkies >Pyrit
Mangan : Zinkblende+≫Magnetkies, Pyrit und Kupferkies
Silber : Bleiglanz++≫Kupferkies≫Magnetkies und Pyrit
Zinn : Kupferkies≫Pyrit und Magnetkies
Wismuth : Bleiglanz≫Pyrit, Magnetkies und Kupferkies
Arsen : Pyrit≫Magnetkies und Kupferkies
Quecksilber: Pyrit≫Magnetkies und Kupferkies

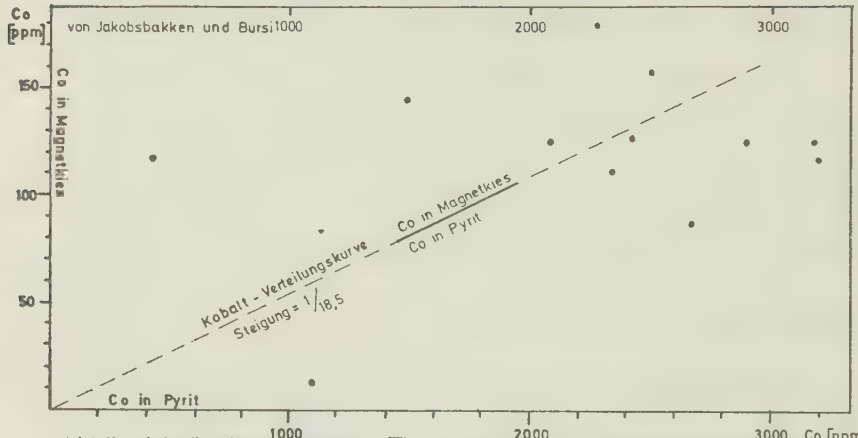
Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß von den hier aufgeführten Elementen einzig Co eine ausgeprägte Affinität zu Pyrit hat. Die Stellung von Arsen und Quecksilber zu Pyrit ist nicht ganz klar. Alle anderen Elemente sind vorwiegend an andere Mineralien gebunden - lediglich Mo, das hier nicht aufgeführt ist, zeigt keinerlei Bevorzugung eines bestimmten Sulfidminerals. In früherer Zeit

---

+ Siehe Diagramm Fig. 24 b: Abhängigkeit der Mn-Gehalte in Pyrit und Magnetkies von den Zinkblendegehalten.

++Siehe Diagramm Fig. 24 c: Abhängigkeit der Ag-Gehalte in Pyrit und Magnetkies von deren Kupferkies- und Bleiglanzgehalten.

Verteilung von Co zwischen Pyrit und Magnetkies



Abhängigkeit der Mn-Gehalte von Zink(blende)gehalten in Pyrit und Magnetkies

Abhängigkeit der Ag-Gehalte von Kupfer(kies)+Blei(glanz) gehalten in Pyrit und Magnetkies

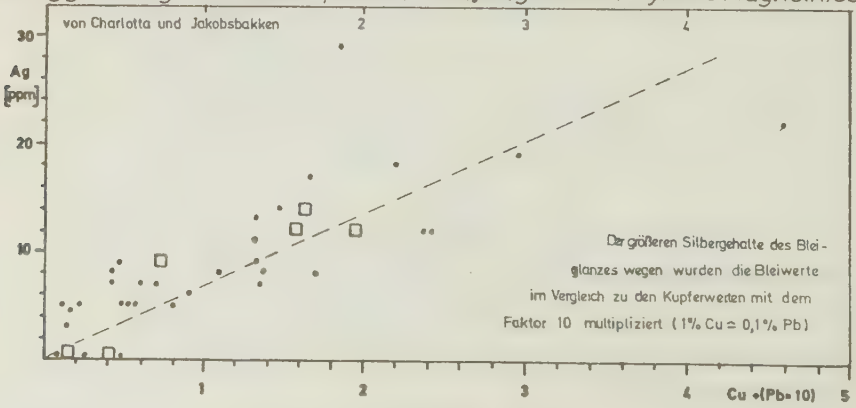


Fig. 24

Tabelle II

Spurenelementgehalte der Sulfidpaare Pyrit - Magnetkies und Pyrit - Kupferkies mit Verteilungskoeffizienten

	Co	Ni	Mn	Mo	Ti	Ag	Cu	Pb	As
FeS-Bursi 2 Proben :	79	280	67	18	429	26	9600		-
FeS-Jakobsbakken 10 Proben :	128	32	204	9.8	96	12	4340	540	-
Gesamt-Ø =	120	73	181	13	152	16	5220	540	-
FeS_2-Bursi 2 Proben :	1310	28	16	Sp	518	34	13300		(Sp)
FeS_2-Jakobsbakken 10 Proben :	2402	7	133	16	78	7.3	1090	640	1204
Gesamt-Ø =	2220	10.5	113	15	152	12	3100	640	1010
							Sn		
Kupferkies 13 Proben :	27	41	61	9	212	96	51		
Pyrit 13 Proben :	1177	32	28	6	395	20	-		

Bursi: $\frac{\text{Co in Pyrit}}{\text{Co in Magnetkies}} = 16.6$

Jakobsbakken: $\frac{\text{Co in Pyrit}}{\text{Co in Magnetkies}} = 18.6$

Gesamt: $\frac{\text{Co in Pyrit}}{\text{Co in Magnetkies}} = 18.5$

Bursi: $\frac{\text{Ni in Magnetkies}}{\text{Ni in Pyrit}} = 10$

Jakobsbakken: $\frac{\text{Ni in Magnetkies}}{\text{Ni in Pyrit}} = 4.5$

Gesamt: $\frac{\text{Ni in Magnetkies}}{\text{Ni in Pyrit}} = 7$

sind hauptsächlich Kobalt und Nickel (letzteres hat eine ausgesprochene Affinität zu Magnetkies, was auch unsere Messergebnisse bestätigen) in Pyrit und Magnetkies zur Untersuchung gekommen. Damit wollte man insbesondere Informationen über die metamorphen Bedingungen und darüber hinaus über den genetischen Charakter der Lagerstätten bekommen.

Es wurde jedoch schon bald offenbar, daß die Co- und Ni-Gehalte allein keine allzugroße Aussagekraft besitzen. Zudem hat sich herausgestellt, daß sich die Gleichgewichte der Spurenelement-Gehalte in Pyrit mit denen in den umgebenden anderen Mineralien (z.B. Magnetkies) so langsam einstellen, daß es erstens fraglich erscheint, ob sie sich z.B. während der Metamorphose überhaupt eingestellt haben und zweitens, ob es nicht vielleicht sogar unmöglich ist, solche Gleichgewichte während der relativ kurzen im Labor zur Verfügung stehenden Zeit synthetisch in Laborversuchen herbeizuführen. Daher ist der Wert der in Diagramm 17 a ermittelten Verteilungskurve von Co zwischen Pyrit und Magnetkies nur gering. Auch die Tabelle II, in der die durchschnittlichen Spurenelementgehalte von Pyrit, Magnetkies und Kupferkies, sowie die Verteilungskoeffizienten von Co und Ni zwischen Pyrit und Magnetkies, aufgeführt wurden, sei nur der Vollständigkeit halber wiedergegeben.

In jüngerer Zeit ist man dazu übergegangen, andere Elemente und Mineralien zu untersuchen. So haben BETHKE & BARTON (1959) die Selengehalte von Zinkblende und Bleiglanz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur untersucht.

Will man dennoch mit Spurenelementgehalten von Pyrit arbeiten, so genügt es nicht, sich auf zwei oder drei Elemente zu beschränken. Es wurden deshalb so viele Elemente wie möglich auf eventuelle Gesetzmäßigkeiten hin untersucht.

8. Vergleich der $\delta^{34}S$-Werte verschiedener Pyrite

$\delta^{34}S$-Durchschnittswerte:

a) mobilisierte Pyrite : Ø = + 0.75 ‰ (4 Proben)
b) Derberz : Ø = + 3.11 ‰ (49 Proben)
c) Imprägnationserz : Ø = + 7.14 ‰ (159 Proben)

a) Die δ-Werte mobilisierter Pyrite wurden neben deren Spurenelement-Gehalten in Tabelle III zusammengestellt. Wenn wir hier auch nur wenige (4) δ-Werte von mit Sicherheit mobilisierten Pyriten aufführen können, so geht hieraus doch eindeutig hervor, daß diese ausgesprochen niedrigen δ-Werte eine Gruppe für sich bilden. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, läßt sich das Phänomen der Verarmung an ^{34}S in diesen Pyriten in Umkehrung des von H.SAKAI gefundenen Gesetzes dadurch erklären, daß aufgrund der geringeren Affinität des ^{32}S zu Pyrit, dieses eher wieder in Lösung gehen kann als das ^{34}S. Der somit mobilisierte und an anderèr Stelle wieder ausgeschiedene Pyrit weist dann gegenüber dem an Ort und Stelle verbliebenen Rest-Pyrit ein ^{34}S-Defizit auf.

b) Die niedrigen δ-Werte der Derberze den Imprägnationserzen gegenüber erklären wir folgendermaßen: Bei der Bildung der Derberze mußte es neben einem reichen Angebot von Schwefel in Lösung zu einer intensiven Förderung von Metallionen und somit zu starker Fällung von Sulfiden kommen. Bei diesem Vorgang wurde der Schwefel mehr oder minder restlos verbraucht. Daher konnte es insgesamt zu keiner größeren Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen dem Schwefel in Lösung und dem Schwefel in ausgefälltem Pyrit kommen. Die Derberze haben das Schwefelisotopen-Verhältnis der S^{--}-Lösung im Meerwasser mit nur geringen Veränderungen eingefangen. Ein δ-Wert von ca. + 3 ‰ im Derberz spricht bei geringer Fraktionierungsrate mit großer Wahrscheinlichkeit für vulkanogenen (magmatogenen) Schwefel: bei der angenommenen geringen Frak-

tionierung könnte der ursprüngliche δ-Wert des Schwefels bei ungefähr 0 ‰ gelegen haben. Für diese Vorstellung spricht vor allem der in Fig. 3 a im Giken-Erzkörper so schön ausgeprägte Gang der $\delta^{34}S$-Werte vom Liegenden ins Hangende zu niedrigeren Werten. Gerade hier konnte in der Anfangsphase der Fällung von Sulfiden noch größere Fraktionierungsbeträge erreicht werden, während später bei der Verarmung an Schwefel nur mehr geringe Fraktionierungsbeträge möglich waren. Darüber hinaus war ja auch die Restlösung schon an ^{34}S verarmt.

Eine Bestätigung des bisher gesagten stellen die $\delta^{34}S$-Werte von Jakobsbakken dar, wo es neben Schwefelkiespartien zur Ausbildung mächtiger Partien von Magnetkies kam. Hier müssen wir annehmen, daß bei großem Angebot von Metallionen nur wenig S^{--} zur Verfügung stand - sonst hätte sich ja hauptsächlich Pyrit bilden müssen. Es wurde also der gesamte zur Verfügung stehende Schwefel für die Bildung der Sulfide benötigt. Folglich konnte im Ganzen gesehen so gut wie keine Fraktionierung der Schwefelisotope stattfinden. Dementsprechend liegen auch die δ-Werte der Sulfide von Jakobsbakken noch wesentlich näher bei 0 als etwa in Giken.

c) Für die Imprägnationserze dagegen kann angenommen werden, daß es aufgrund geringerer Förderung von Metallionen bei ausreichendem Überangebot von S^{--} zu weniger intensiver Fällung von Sulfiden kam. Dabei wurde keineswegs aller Schwefel verbraucht und dementsprechend bestand auch die Möglichkeit zu größeren Fraktionierungsbeträgen der Schwefelisotope. In diesem Falle kommen wir den Berechnungen H.SAKAIs zufolge ebenfalls auf einen ursprünglichen δ-Wert von ca. 0 ‰. Wir können also davon ausgehen, daß sowohl die Derberze als auch die Imprägnationserze ihren Sulfidschwefel aus der gleichen (vulkanischen) Quelle beziehen. Natürlich kann es auch in den Imprägnationserzen über größere Mächtigkeiten zu einem Gang der δ-Werte kommen (siehe Hankabakken und Charlotta).

Tabelle III

Mobilisierte Pyrite (aus Quarzgang)

	$\delta^{34}S$ ‰	Co	Ni	Mn	Ti	V	Mo	Ag
101/6	+ 0.7	11	25	Sp	5	-	-	-
132/6	- 0.6	Sp	19	Sp	-	-	-	-
651/6	+ 1.1	-	12	14	-	-	-	10
653/6	+ 1.3	10	11	Sp	-	-	-	-
Summe:	+ 3.0	ca. 25	67	ca. 29	5	-	-	(10)
Ø =	+ 0.75	6	17	7	(1)	-	-	(2.5)

	Cu	Pb	As	Bi	Hg	Sn	Sb	Zn
101/6	9	205	-	-	-	-	-	-
132/6	8	Sp	-	-	-	-	-	-
651/6	15	(2310)	-	(60)	-	-	-	-
653/6	70	250	-	-	-	-	-	-
Summe:	92	500	-	-	-	-	-	-
Ø =	23	166	-	-	-	-	-	-

Anmerkung:

Die vier hier aufgeführten Proben wurden noch einmal gesondert zusammengestellt, um zu zeigen, daß bei der Metamorphose mobilisierte Pyrite außerordentlich arm an Spurenelementen sind und darüber hinaus ungewöhnlich niedrige δ-Werte haben. Lediglich die Nickelgehalte weisen den nicht mobilisierten Pyriten gegenüber keine sehr großen Unterschiede auf (in der Reihenfolge der Mobilisierbarkeit der Elemente liegt Nickel direkt vor Eisen).

Tabelle IV

Eingesprengte Pyritkristalle in Chloritschiefern (als Akzessorien metamorphen Amphibolits zu deuten?)

Nr.	$\delta^{34}S$(‰)	Co	Ni	Mn	Ti	V	Mo	Ag
261/6	5.7	402	214	43	1120	(Sp)	-	-
268/6	6.6	562	47	11	240	-	-	Sp
111/6	8.3	574	12	10	403	-	-	-
112/6	8.0	817	70	35	392	Sp	-	-
113/6	7.7	1220	220	8	362	-	-	-
115/6	7.1	560	241	28	640	21	-	-
117/6	6.9	525	100	20	1050	Sp	-	-
149/6	6.1	1474	32	11	1290	17	-	-
(134/6	5.4	79	134	27	670	-	-	-)
135/6	8.3	523	67	46	167	-	-	-
136/6	5.4	402	107	61	470	13	-	12
137/6	8.7	1410	27	25	301	-	Sp	-
138/6	7.5	475	62	39	570	-	Sp	-
139/6	7.4	305	131	13	402	-	Sp	9
Ø =	7.08	666	104	27	576	Sp	-	-

Nr.	Cu	Pb	As	Bi	Hg	Sn	Sb	Zn
261/6	52	Sp	Sp	-	-	-	-	-
268/6	1880	Sp	-	-	-	-	-	-
111/6	25	57	-	-	-	-	-	-
112/6	670	135	-	-	-	-	-	-
113/6	10	280	-	-	Sp	11	-	-
115/6	250	Sp	-	-	-	-	-	-
117/6	-	Sp	-	-	-	-	-	-
149/6	8	38	Sp	-	Sp	-	-	-
(134/6	288	Sp	-	-	Sp	-	-	-)
135/6	141	(Sp)	-	-	-	-	-	-
136/6	6030	(Sp)	-	-	-	-	-	-
137/6	268	-	-	-	Sp	-	-	-
138/6	322	Sp	-	-	-	-	-	-
139/6	368	(Sp)	-	-	-	-	-	-
Ø =	736	46	-	-	(Sp)	-	-	-

Die Probe (134/6) stammt aus Biotitschiefern, deren Herkunft von Amphibolit wahrscheinlich ist.

Tabelle V

Durchschnittsgehalte der Pyrite der verschiedenen Erztypen

	Co	Ni	Mn	Ti	V	Mo	Ag	Cu(%)	Pb	As	Hg
a) Sekundär mobilisierte Pyrite (aus Quarzgang)											
	6	17	7	-	-	-	((Sp))	0,0023	166	-	-
b) Derberz											
Giken:	707	23	12	216	-	22	12	1.3	665	460	(Sp)
Charlotta:	1012	46	38	417	-	19	17	0.94	377	546	-
Jakobs-bakken: S-Zone	316	8	156	44	-	14	10	0.9	323	903	-
Jakobs-bakken: M-Zone	2402	7	133	78	-	15	7	0.1	640	1204	-
c) Imprägnationserz											
Charlotta:	193	60	22	513	-	6	12	1.1	570	275	-
Bursi:	881	52	14	380	-	4	22	1.0	26	-	100
Hanka-bakken:	430	60	20	528	12.5	9.5	(Sp)	1.1	23	(Sp)	-
Sorjus:	617	95	12	359	10	7.2	(Sp)	0.4	20	-	-
d) Eingesprengte Pyritkristalle in chloritisiertem Amphibolit											
	666	104	27	576	Sp	-	-	0.07	46	-	(Sp)

9. Vergleich der Spurenelement-Gehalte verschiedener Pyrite

Unsere Untersuchungen haben ergeben, daß Pyrite unterschiedlicher Bildungsweise jeweils charakteristische Spurenelement-Gehalte haben.

a) Mobilisierte Pyrite. Die reinsten Pyrite, also diejenigen mit den geringsten Spurenelement-Gehalten, sind die mobilisierten Pyrite (siehe auch Anmerkung zu Tabelle III). Nur die Nickel-Gehalte sind mit denen nicht mobilisierter Pyrite zu vergleichen. Dies dürfte daran liegen, daß die Mobilisierbarkeit des Nickels der des Eisens sehr ähnlich ist, während alle anderen Elemente wesentlich leichter oder schwerer mobilisierbar sind: "The depositional sequence of sulfides show that the mobility of the ore metals in the transporting fluid must follow a generally decreasing sequence of Hg - Pb - Cu - Zn - Sn - Ni - Fe - Co" (E.DECHOW 1960).

b) Die Derberze. Im Vergleich zu den Imprägnationserzen weisen die Pyrite der Derberze höhere Mo-, Ag-, Pb-, As- und Hg-Gehalte auf. Wir erklären dies so, daß wir für die Derberze bei reichlichem Schwefel-Angebot eine intensive Erzmetallförderung annehmen, wobei die hier genannten Elemente gleich mit den erzbildenden Sulfiden mitgefällt wurden.

Für die Co-Gehalte von metamorphen Pyriten wird in der Literatur häufig angegeben, daß diese mit steigender Metamorphose zunehmen. Wo das Co herkommen soll, bleibt dabei unklar. Lediglich die hohen Co-Gehalte von solchen Pyriten, die unmittelbar mit Magnetkies zusammen vorkommen, erscheinen direkt durch die Wirkung der Metamorphose erklärbar (da Co nicht in größeren Mengen in Magnetkies eingebaut werden kann, konzentriert es sich im Pyrit).

Bei näherer Betrachtung erweist sich auch die Beobachtung, Co sei in den Derberzen im Vergleich zu den Imprägnations-

erzen angereichert als nur oberflächlich: betrachten wir nur die Gikenzone und die Jakobsbakken-Schwefelkieszone (beides Erze ohne Magnetkies), so sehen wir, daß die Co-Gehalte hier keineswegs höher sind als in den Imprägnationserzen.

Unter den Derberzen haben die Pyrite der Jakobsbakken-Schwefelkieszone die geringsten Co-, Ni-, Ti-, Mo- und Pb-Gehalte, aber ausgesprochen hohe As- und Mn-Gehalte. Diese As-Gehalte werden nur noch übertroffen von denen der Pyrite aus der Jakobsbakken-Magnetkieszone. Hier haben wir auch die höchsten Hg-Gehalte überhaupt.

c) Die Imprägnationserze. Die Pyrite dieser Erze haben im Vergleich zu den Derberzen höhere Nickel-, Titan- und Vanadium-Gehalte. Dies erklären wir uns durch Assimilation der Ni-, Ti- und V-Gehalte des vorwiegend durch basischen Vulkanismus entstandenen Nebengesteins. Die relativ hohen As-Gehalte des Imprägnationserzes von Charlotta treten aufgrund der Wechsellagerung mit Derberz auf.

Eine gewisse Sonderstellung unter den Imprägnationserzen kommt Bursi zu: neben den höchsten Kobalt-, Silber- und Quecksilber-Gehalten liegen hier die niedrigsten Nickel- und Molybdän-Gehalte vor. Da das Bursi-Erz in Chloritschiefern liegt, die mindestens teilweise metamorphen (tuffogenen?) Amphibolit darstellen, glauben wir, daß hier neben vulkano-sedimentärem Pyrit auch akzessorischer Pyrit am Erz beteiligt ist. Gelegentlich liegen hier auch derberzartige Schwefelkiesbänder vor. Die hohen Silbergehalte dieser Pyrite stammen aus den stark silberhaltigen Kupferkies-Einschlüssen.

d) Eingesprengte Pyritkristalle in chloritisiertem Amphibolit
Die Pyrite mit den höchsten Ni- und Ti-Gehalten sind diejenigen aus chloritisiertem Amphibolit. Daß hier Ni-Gehalte sogar über 200 ppm nicht ungewöhnlich sind, zeigt Tabelle IV. Die relativ hohen Gehalte an gerade diesen

Elementen lassen sich zwanglos erklären, wenn man davon ausgeht, daß ein großer Prozentsatz dieser Pyrite einen akzessorischen primären Bestandteil der metamorphen Amphibolite darstellt. Die Ni- und Ti-Gehalte dieser Pyrite spiegeln dann die hohen Nickel- und Titan-Gehalte der Amphibolite wider. Im übrigen sind auch die Co-Gehalte dieser Pyrite wahrscheinlich auf die gleiche Weise zu erklären, wenngleich sie auch nicht wesentlich von denen anderer Pyrite (aus Imprägnationserz und Derberz) abweichen. Charakteristisch sind darüber hinaus auch hier die geringen Gehalte, bzw. das Fehlen von Mo, Ag, Cu, Pb und As (siehe auch B.CAMBEL und J.JARKOVSKY 1967).

Die Tabelle V gibt die Spurenelement-Gehalte der Pyrite unterschiedlicher Bildungsweise zusammenfassend wieder.

10. Diskussion der Messergebnisse

10.1 Schwefelisotope

Bei Zusammenfassung der Schwefelisotopen-Messergebnisse stellen wir fest:

1. Der Gesamtstreubereich der $\delta^{34}S$-Werte in den Sulitjelmaerzen liegt bei 248 Proben zwischen - 4.3 ‰ (Jakobsbakken) und + 9.2 ‰ (Hankabakken).

Für die einzelnen Sulfide liegt der Gesamtstreubereich wie folgt:
Pyrit: = - 4.1 ‰ (Jakobsbakken) bis + 9.2 ‰ (Hankabakken) = 13.3 ‰
Magnetkies: = - 4.3 ‰ (Jakobsbakken) bis + 6.5 ‰ (Bursi) = 10.8 ‰
Kupferkies: = - 1.8 ‰ (Jakobsbakken) bis + 8.3 ‰ (Hankabakken) = 10.1 ‰
Zinkblende: = 3.2 ‰ (Jakobsbakken) bis + 5.4 ‰ (Giken) = 8.6 ‰.

Dies bedeutet, daß so wenige Proben, wie sie G.ANGER (1966) verwendet hat, keine Aussagen zulassen. Aussagen sind nur möglich aufgrund zahlreicher orientiert entnommener Proben.

2. Die Fraktionierung der Schwefelisotope zwischen den verschiedenen Sulfiden einer Paragenese entspricht den theoretisch und experimentell angegebenen Werten (H.SAKAI - 1968, D.J.BACHINSKY - 1969 und J.GROETENBOER & H.P.SCHWARCZ - 1969). Die Reihenfolge der Anreicherung von ^{34}S in den verschiedenen Sulfiden einer Paragenese ist: Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies > Bleiglanz.

3. Die über den Gesamtbereich der Lagerstätte breite Streuung der δ-Werte wird enger, wenn einzelne Grubenbereiche herausgegriffen werden.

Es ergeben sich folgende Werte für:

a) Charlotta
Pyrit: δ= + 4.4 ‰ bis + 8.9 ‰ = 4.5 ‰
Kupferkies: δ= 3.9 ‰ bis + 6.4 ‰ = 2.5 ‰
Zinkblende: δ= + 5.3 ‰ (nur eine Probe)

b) Giken
Pyrit: δ= + 0.6 ‰ bis + 6.1 ‰ = 5.5 ‰
Kupferkies: δ= + 3,9 ‰ bis + 4.6 ‰ = 0.7 ‰
Zinkblende: δ= + 4.1 ‰ bis + 5.4 ‰ = 1.3 ‰

c) Palmbergzone
Pyrit: δ= - 0.7 ‰ bis 8.7 ‰ = 9.4 ‰

d) Hankabakken
Pyrit: δ= + 5.0 ‰ bis + 9.2 ‰ = 4.2 ‰
Kupferkies: δ= + 8.3 ‰ (nur eine Probe)

e) Sorjus
Pyrit: δ= + 4.25 ‰ bis + 8.1 ‰ = 3.85 ‰

f) Bursi
Pyrit:δ= + 2.2 ‰ bis + 7.8 ‰ = 5.6 ‰
Kupferkies: δ= + 2.7 ‰ bis + 6.9 ‰ = 4.2 ‰
Magnetkies: δ= + 6.3 ‰ bis 6.5 ‰ (nur zwei Proben)

g) Jakobsbakken
Pyrit: δ= - 4.1 ‰ bis + 4.0 ‰ = 8.1 ‰
Kupferkies: δ= - 1.8 ‰ bis + 1.0 ‰ = 2.8 ‰
Magnetkies: δ= - 4.3 ‰ bis + 0.5 ‰ = 4.8 ‰
Zinkblende: δ= - 3.2 ‰ (nur eine Probe)

4. Die Streubreite einzelner Lagerteile liegt im Wesentlichen darin begründet, daß vom Liegenden zum Hangenden eine Verschiebung von höheren zu niedrigeren δ-Werten stattfindet, wobei die Verteilungskurven gelegentlich "Sprünge" aufweisen (siehe Giken, Hankabakken I, Charlotta). Im gleichen Horizont des selben Lagers ist die Streuung geringer.

5. Während die Interpretation weniger $\delta^{34}S$-Messwerte relativ einfach erscheint (ANGER, 1966) ergibt sich bei größerer Anzahl von Messwerten ein wesentlich differenzierteres Bild, womit sich die Interpretation als immer schwieriger erweist.

Versuchen wir unsere Messergebnisse zu interpretieren, so müssen wir feststellen, daß wir die von G.ANGER (1966) gegebene Deutung nicht bestätigen können.

G.ANGER gibt aufgrund nur weniger δ-Messwerte an, einen Gang der δ-Werte vom Liegenden zum Hangenden zur schwereren Seite hin gefunden zu haben und leitet daraus eine Fraktionierung der Schwefelisotope im Magmaherd ab.

Dort, wo ein Gang in der Isotopenverteilung innerhalb eines Erzkörpers vom Liegenden zum Hangenden zu niedrigeren δ-Werten beobachtet werden kann, liegt oft auch eine deutliche Bänderung des Erzes vor. Inwieweit in dieser Bänderung noch primäre, sedimentäre Erscheinungen erhalten sind, muß zunächst offen bleiben, da sicher während der Metamorphose Stoffmobilisierungen und Lösungsumsetzungen stattgefunden haben. Beispiel hierfür sind Pyritporphyroblasten (Fig. 4), deren Zonenwachstum mit höheren δ-Werten beginnt und zu niedrigeren δ-Werten führt. Hier zeigt sich also derselbe Gang in der Isotopenverteilung, wie er bevorzugt in den Lagern vom Liegenden zum Hangenden auftritt. Die Untersuchungen an einem gebänderten Handstück mit einer Magnetkies-Lage läßt aufgrund der geringen Streuung der δ-Werte, die sich bei der Metamorphose eingestellt hat, keinen Schluß auf den Charakter dieser Bänderung zu. Weitere Hinweise für Stoffmobilisationen haben wir in den Erzkörpern Bursi und Jakobsbakken. Dort sind die δ-Werte zwischen Pyrit und Kupferkies teilweise positiv, das heißt, der Kupferkies besitzt größere ^{34}S-Gehalte als der Pyrit. Dies dürfte nicht der Fall sein, wenn Pyrit und Kupferkies schon primär in Paragenese vorgelegen hätten. Zudem weisen die mobilisierten Sulfide einen ausgesprochen engen Streubereich der δ-Werte auf: Bei der Mobilisation der Sulfide hat eine Homogenisierung der Schwefel-

isotopen-Verteilung stattfinden können. Da sich diese Verhältnisse deutlich von denen in den übrigen Erzkörpern unterscheiden, können wir den Schluß ziehen, daß wir es dort, wo in gebänderten Erzen ein Gang der δ-Werte vom Liegenden zum Hangenden auftritt, noch mit primären Strukturen zu tun haben.

Als Deutung dieser Verhältnisse bietet sich an:

1. Die Fraktionierung von Schwefelisotopen bei der Ausfällung von Metallsulfid aus einer H_2S-haltigen Lösung:

Tritt Fe^{++} in ein vorgegebenes Reservoir einer Schwefelionen-Lösung in reduzierendem Milieu, so geht aufgrund der größeren Affinität des ^{34}S zu FeS_2 (in geringerem Maße auch zu FeS-Magnetkies) eine Fraktionierung der Schwefelisotope vor sich. Auf diese Weise wird früh ausgefällter Pyrit gegenüber später ausgefälltem Pyrit wegen der gleichzeitigen Verarmung der "Lösung" an schwerem Schwefel, mit ^{34}S angereichert sein. Dadurch kann in der entstehenden Lagerstätte ein Gang der δ-Werte vom Liegenden ins Hangende zu leichteren Werten fixiert werden.

Trotz Mobilisationserscheinungen läßt sich auch der Gang der δ-Werte in Giken (Fig. 3 a) am zwanglosesten als schon bei der Sedimentation der Sulfide in der soeben dargelegten Weise angelegt erklären. Homogenisierung der Schwefelisotopen-Verteilung durch Stoffmobilisation konnte nur innerhalb kleiner Bereiche erfolgen, so daß der Gang der δ-Werte insgesamt erhalten blieb. Inwieweit auch der Gang der δ-Werte der Pyrite in Jakobsbakken (Fig. 11 b) in dieses Bild paßt, kann nicht eindeutig beurteilt werden, da die Bildungsbedingungen im Bereich von Jakobsbakken für Pyrit bzw. Magnetkies an unterschiedlichen Stellen durch unterschiedliches Schwefel-Angebot nicht die gleichen waren.

Die größten Isotopen-Fraktionierungsbeträge bei der Fällung von Metallsulfiden aus H_2S-haltiger Lösung treten nach den

Berechnungen von H.SAKAI (1968) zwischen den Schwefelwasserstoffionen und ausgefälltem Pyrit auf. Die δ-Differenz zwischen Pyrit-Schwefel und Schwefelwasserstoffionen beträgt bei pH 9 etwa 7 ‰. Wesentlich kleiner sind die Fraktionierungsbeträge für Zinkblende. Für Bleiglanz sind sie negativ, d.h. in PbS reichert sich gegenüber der H_2S-haltigen Lösung nicht ^{34}S sondern ^{32}S an.

H.SAKAI konnte theoretisch nachweisen, daß für die oben beschriebene Entstehungsweise einer Kieslagerstätte die Streuung der δ-Werte innerhalb eines Erzkörpers bei einer Wasser- bzw. Lösungstemperatur von 23° C nicht größer als 7 ‰ sein sollte (bei Lösungstemperaturen von 223° C sollte sie nicht größer als 5 ‰ sein). Dies trifft allgemein für die in dieser Arbeit untersuchten Erzkörper von Sulitjelma zu. Lediglich in der Palmbergzone, wo wir neben sedimentärem und eventuell akzessorischem Pyrit (aus chloritisiertem Amphibolit) auch stärker mobilisierte Pyrite haben, ist die Streuung größer (von - 0.7 ‰ bis + 8.7 ‰ ergibt sich eine Streuung von 9.4 ‰).

Ist der Gang der δ-Werte vom Liegenden ins Hangende nicht kontinuierlich, so müssen wir mit wechselnden Bedingungen der Sulfidfällung rechnen. In Hankabakken I und II z.B. läuft der Gang der δ-Werte im Liegenden zuerst von niedrigeren zu höheren δ-Werten. Dies bedeutet, daß es im Laufe der Fällung von Sulfiden zuerst noch zu einer Anreicherung von ^{34}S im reduzierenden Bereich des Meerwassers kam. Dies könnte durch Neuzufuhr von Schwefel geschehen sein. Die S-Isotopen-Verteilung in den Pyriten ist also von dem jeweiligen Verhältnis S : Fe in der Lösung abhängig.

Gerade in den Imprägnationserzen, in denen meist nur dünne Horizonte vererzt sind, wäre es auch denkbar, daß bei Beginn der Sedimentation teilweise zusätzlich bakterielle Schwefelisotopenfraktionierung in den jeweils obersten Zentimetern des Sediments möglich war, so daß die S-Isotopenwerte im Liegenden des Erzkörpers etwas nach links versch-

ben wurden. Diese bakterielle Fraktionierung trat dann aufgrund ungünstiger Lebensbedingungen der Schwefelbakterien wieder in den Hintergrund (mittlere Partie von Hankabakken I und II), um gegen Ende des Sedimentationszyklus wieder stärker in den Vordergrund zu treten (Hangendparie von Hankabakken I und II). Die sonst für bakteriellen Schwefel charakteristische große Streuung der δ-Werte wurde z.T. durch die Metamorphose homogenisiert, z.T. ging sie unter in dem isotopisch recht einheitlichen vulkanischen Schwefel.

Es kommen zwei Quellen als Lieferant für den Sulfidschwefel in Frage:

a) Eine vulkanische Quelle (der Schwefel wird vulkanisch gefördert)
b) Eine bakterielle Quelle (der Schwefel stammt aus bakterieller Sulfatreduktion)

Es wurde schon betont, daß bei der intensiven Sedimentation von Sulfid, wie sie nötig war, um so mächtige Derberzkörper wie Giken und Jakobsbakken zu bilden, es wahrscheinlich nicht zu einer erheblichen Anreicherung des ^{34}S in Pyrit schon bei der Fällung der Sulfide aus den schwefelhaltigen Lösungen kommen konnte. Dementsprechend haben wir in Jakobsbakken mit einer Erzmächtigkeit von stellenweise ca. 8 m auch niedrigere δ-Werte als in Giken, das "nur" eine Mächtigkeit von ca. 4 m aufweist. Bei einem Durchschnitts- - Wert beider Erzkörper zusammengenommen von + 3.11 ‰, kann angenommen werden, daß der δ-Wert des Schwefels in der Lösung ursprünglich ungefähr bei 0 ‰ gelegen hat. Bei langsamerer Sedimentation (Imprägnationserze) kam es bei größerem S/Fe-Verhältnis zu größerer Anreicherung des ^{34}S in Pyrit. Bei einem Durchschnittswert von 7.14 ‰ kann auch hier davon ausgegangen werden, daß der δ-Wert des Schwefels ursprünglich bei ca. 0 ‰ gelegen haben dürfte. Oben (Seite 70) wurde angegeben, daß die δ-Differenz zwischen Pyrit-Schwefel und Schwefelwasserstoffionen bei einem pH-Wert von pH 9 etwa 7 ‰ beträgt. Es liegt also nahe, für alle Erz-

körper ein isotopisch einheitliches Schwefel-Angebot anzunehmen. Dieses wird am besten realisiert, wenn wir vulkanischen Schwefel mit einem δ-Wert von ca. 0 ‰ fordern. Damit wird es unwahrscheinlich, daß durch bakterielle Reduktion von Sulfat entstandenes H_2S in größerem Maße am Aufbau der Sulfide beteiligt war.

2. Eine Deutung auf thermodynamischer Basis

Bei höheren Temperaturen scheint sich bei der Reduktion von Sulfat im Beisein von organischer Materie Sulfid mit δ-Werten von ca. + 3 ‰ bis ca. + 10 ‰ zu bilden. Bei besonders hoher thermischer Aktivität werden entsprechend hohe δ-Werte erreicht - mit anderen Worten, der Fraktionierungsfaktor der Schwefelisotope zwischen Sulfat und Sulfid wird kleiner. Diese Vorgänge glauben I.R.KAPLAN, R.E.SWENEY & ARIE NISSENBAUM (1969) für die Sulfidbildung im Roten Meer, besonders im ATLANTIS II DEEP verantwortlich machen zu können. Besonders einleuchtend wird diese These, wenn man die großen Evaporitvorkommen am Roten Meer in Betracht zieht, die durchaus als Schwefellieferant für die dortigen "HOT BRINES" in Frage kommen können.

Trägt man die von I.R.KAPLAN und Mitarbeitern an einem Kern aus dem ATLANTIS II DEEP gewonnenen δ^{34}-Werte in einem Diagramm auf (Fig. 25), kommt man zu einem ähnlichen Bild, wie es die δ-Werte von Sulitjelma häufig ergeben. Die Deutung wäre hier: im Laufe der Förderung von H_2S hat eine Abnahme der thermischen Aktivität stattgefunden. Der δ-Wert aus Tiefe 200 bis 210 cm fällt jedoch aus dem Rahmen dieses Deutungsversuches.

Mit dieser Hypothese ließen sich die δ-Werte der meisten Erzkörper von Sulitjelma erklären. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Betrachtung der $\delta^{34}S$-Werte der für die Sulfatreduktion und somit als H_2S-Lieferant für die ordovizischen Lagerstätten von Sulitjelma in Frage kommenden kambrischen Evaporite: H.NIELSEN (1965) teilt mit, daß die δ-Werte für

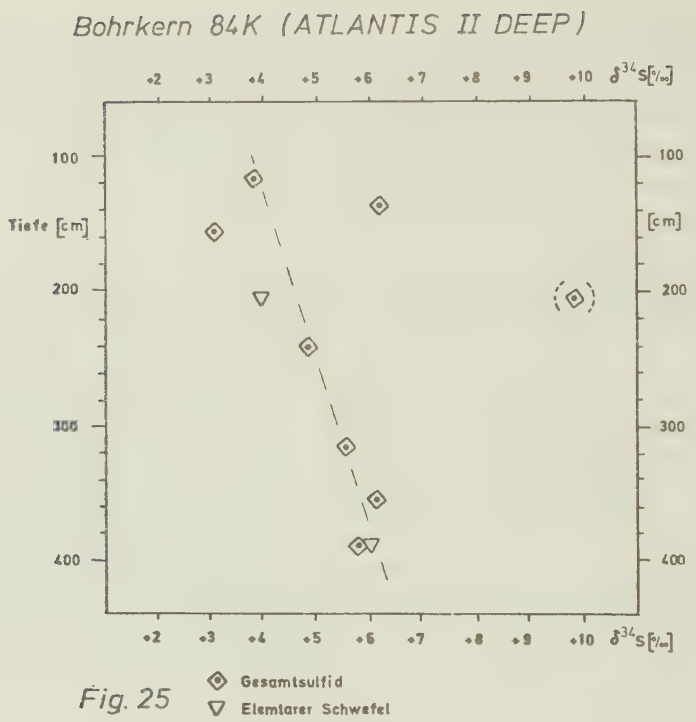


Fig. 25

kambrische Evaporite bei etwa + 25 ‰ liegen, teilweise sogar bis 30 ‰ und darüber hinaus gehen. Die $\delta^{34}S$-Werte der Evaporite des Tertiärs um das Rote Meer müßten in Analogie zu anderen tertiären Evaporiten δ-Werte um + 21 ‰ aufweisen - H.NIELSEN (1965). Von I.R.KAPLAN liegen hierfür leider keine Angaben vor. Zwischen diesem Wert und den Messwerten von I.R.KAPLAN und Mitarbeitern (1969) der "HOT BRINES DEPOSITS"-Sulfide des Roten Meeres von maximal ca. + 10 ‰ und minimal + 3 ‰ liegt eine Differenz von 11 ‰ bzw. 18 ‰. Zwischen den Evaporiten des Kambrium und den Sulitjelma-Messwerten von maximal + 9.2 ‰ und minimal - 4.3 ‰ liegt eine viel größere Differenz von etwa 16 ‰ bzw. 29 ‰. Es ist allerdings nicht völlig auszuschließen,

daß auch im Kambrium Evaporite mit δ-Werten von nur etwa + 20 ‰ entstanden sind. Aufgrund der vielen Unbekannten, des komplizierten Mechanismusses und der Vielgestaltigkeit der Erzkörper von Sulitjelma scheint mir dieses Modell nicht auf Sulitjelma übertragbar zu sein. Darüber hinaus ist auch zu bedenken, daß die Schwefelmengen, die in den Absätzen der HOT BRINES gebunden wurden, verglichen mit der Kieslagerstätte Sulitjelma außerordentlich gering sind. J.KANTOR & M.RYBAR (1970) haben in tschechoslowakischen Kieslagerstätten grundsätzlich die gleichen Beobachtungen der Schwefelisotopen-Verteilung wie wir in Sulitjelma gemacht. Lediglich in der Deutung der Ergebnisse stimmen wir nicht überein. Da von J.KANTOR & M.RYBAR nicht untersucht wurde, ob innerhalb der einzelnen Erzkörper ein Gang der δ-Werte vorhanden ist, kann zu ihrer Interpretation der Schwefelisotopen-Messergebnisse nicht Stellung genommen werden. Sie scheint uns allerdings nach unseren Ergebnissen in Sulitjelma fraglich.

10.2 Spurenelemente

Ein Vergleich der Spurenelementgehalte der Pyrite einzelner Grubenbereiche ergibt die unten angeführte Reihenfolge der untersuchten Erzkörper in Bezug auf die Höhe der Gehalte einzelner Elemente. Hier sind nur die Elemente angeführt, die entweder das Eisen diadoch im Pyrit vertreten (Co, Ni) oder auf andere Art irgendwie im Pyritgitter sitzen (Arsen vertritt sehr wahrscheinlich den Schwefel im Pyritgitter) oder für die sich (wenigstens für die hier beobachteten Gehalte) keine zwingenden Argumente gegen einen Gittereinbau anführen lassen (Quecksilber, Molybdän). Nicht angeführt dagegen sind solche Elemente, die in Form von Einschlüssen (Ti, Cu, Pb, Zn) oder isomorph in anderen Mineraleinschlüssen im Pyrit vorkommen (Ag, Mn, Bi, Sn, Sb).

Kobalt: Jakobsbakken - Magnetkieszone (Ø = 2402 ppm) > Giken - Liegendzone (Ø = 1424 ppm) > Charlotta-Derberz (Ø = 1012 ppm) > Bursi (Ø = 881 ppm) > Giken- (Hangend-) Armerzzone (Ø = 739 ppm) ≥ Giken-Derberzzone (Ø = 707 ppm) > Sorjus (Ø = 617 ppm) > Palmbergzone (Ø = 469 ppm) ≥ Hankabakken I (Ø = 430 ppm) > Jakobsbakken - Schwefelkieszone (Ø = 316 ppm) > Charlotta - Imprägnationserz (Ø = 193 ppm)

Nickel: Giken-Hangend-Armerzzone (Ø = 128 ppm) > Sorjus (Ø = 95 ppm) ≥ Palmbergzone (Ø = 89 ppm) > Hankabakken I (Ø = 60 ppm) = Charlotta-Imprägnationserz (Ø = 60 ppm) ≥ Bursi (Ø = 52 ppm) ≥ Charlotta-Derberz (Ø = 46 ppm) > Giken - Derberz (Ø = 23 ppm) ≥ Giken-Liegendzone (Ø = 22 ppm) > Jakobsbakken - Schwefelkieszone (Ø = 8 ppm) ≥ Jakobsbakken - Magnetkieszone (Ø = 7 ppm)

Arsen : Jakobsbakken - Magnetkieszone (Ø = 1204 ppm) > Jakobsbakken - Schwefelkieszone (Ø = 903 ppm) > Charlotta - Derberz (Ø = 546 ppm) > Giken - Derberz (Ø = 460 ppm) > Charlotta - Imprägnation (Ø = 275 ppm) > Hankabakken (Ø = (Sp)) - In den anderen Grubenbereichen ist As so gut wie nicht vertreten. As wurde

also besonders im Derberz gebunden. Im Derberz wiederum ist es besonders in den mit Magnetkies koexistierenden Pyriten angereichert - selbst in Bursi, wo nur eine Pyritprobe(485/6) eine Spur von Arsen enthält, liegt bezeichnenderweise daneben auch Magnetkies vor (Probe 485/5)

Quecksilber: Jakobsbakken - Magnetkieszone (Ø = 253 ppm) > Bursi (Ø = ca. 100 ppm) > Giken - Derberz (Ø = (Sp))

Molybdän : Giken - Derberz (Ø = 22 ppm) ≥ Charlotta - Derberz (Ø = 19 ppm) > Jakobsbakken - Magnetkieszone (Ø = 15 ppm) ≥ Jakobsbakken - Schwefelkieszone (Ø = 14 ppm) > Hankabakken (Ø = 9.5 ppm) > Sorjus (Ø = 7.2 ppm) ≥ Giken - Liegendzone (Ø = 6 ppm) = Charlotta - Imprägnationserz (Ø = 6 ppm) > Bursi (Ø = 4 ppm) > Palmbergzone (Ø = (Sp)) > Giken - (Hangend -) Armerzzone (Ø = 0.0)

Anhand der Spurenelement-Verteilung, wie sie sich in den verschiedenen Erzkörpern darstellt, kommen wir zu einer Einteilung der Pyrite in vier Gruppen:

1) Pyrit aus Derberz, 2) Pyrit aus Imprägnationserz,
3) akzessorischer Pyrit aus chloritisiertem Amphibolit und
4) Pyrit aus Quarzgängen

Die erste Gruppe läßt sich weiterhin unterteilen in a) kleine Pyrite nicht mobilisierter feinkörniger Erze, b) größere Pyrite (Porphyroblasten) aus mobilisierten Erzen (Giken) und c) Pyritkristalloblasten aus Magnetkies-Derberz.

Für diese Gruppen ist folgendes charakteristisch:
Erste Gruppe: Die Pyrite aus feinkörnigem Derberz enthalten ein breites Spektrum von Spurenelementen, welches uns wahrscheinlich ein recht genaues Bild über den Lösungsinhalt der Thermen vermittelt, durch welche die Metallionen gefördert wurden. Hier konnten mehr Spurenelemente mitgefällt werden, als in den Imprägnationserzen. Auffallend sind die niedrigen

Nickel-Gehalte. Größere Pyrite (Porphyroblasten) aus mobilisierten Erzen (Giken) zeigen eine Anreicherung an Kobalt und Vanadium und ausgesprochene Zonierung der Spurenelement-Gehalte. In Pyritkristalloblasten aus Magnetkiesderberzen (Jakobsbakken) können wir neben einer starken Anreicherung von Co auch eine Erhöhung der As- und Hg-Gehalte feststellen. Die Nickel-Gehalte dagegen sind stark herabgesetzt.

Zweite Gruppe: Die Pyrite aus Imprägnationserzen sind sehr arm an "leichtflüchtigen" Spurenelementen. Daneben ist auch häufig eine Verarmung an Mo und Ag festzustellen. All diese Elemente stehen in ihren chemischen Beziehungen weit entfernt von der Co - Ni - Fe - Gruppe. Nur die Co- und Ni-Gehalte dieser Erze sind oft höher als diejenigen der Pyrite aus feinkörnigen Derberzen. Die erhöhten Titan-Gehalte der Imprägnationserze seien wegen des nichtsulfophilen Charakters des Titans nicht mit in diese Betrachtung einbezogen, da dieses Element nur in Form von Einschlüssen eigener Titanmineralien im Pyrit vorkommt. Da keine Veranlassung zu der Annahme besteht, daß das Angebot an Metallionen im Sedimentationsraum der Imprägnationserze sich wesentlich von dem im Bereich der Derberze unterschieden habe, läßt sich das Fehlen dieser Spurenelemente in den Pyriten der Imprägnationserze nur aus den unterschiedlichen Fällungsbedingungen, d.h. dem Sedimentationsmilieu erklären.

Bemerkenswerterweise befinden sich die Spurenelement-Gehalte der Pyrite von Sorjus und Hankabakken I in so enger Nachbarschaft zueinander, daß sie in der obigen Aufstellung (Seite 75 und 76) meist direkt nebeneinander liegen. Diese enge Beziehung beider Erzkörper kam schon durch die $\delta^{34}S$-Werte zum Ausdruck.

Dritte Gruppe: Akzessorischer Pyrit aus chloritisiertem Amphibolit zeigt erhöhte Nickelgehalte. Die Kobalt-Gehalte sind vergleichbar mit denen der Imprägnationserze. Alle anderen Elemente sind so gut wie nicht vertreten.

Vierte Gruppe: Die mobilisierten Pyrite sind von allen Pyriten die Spurenelementärmsten. Nickel zeigt dabei im Vergleich zu allen anderen Spurenelementen noch die geringste Verarmung. Dies dürfte an der ähnlichen Mobilisierbarkeit der beiden Elemente Fe und Ni liegen.

Ferner haben wir aufgrund unserer Messergebnisse festgestellt, daß lediglich Co, As und Hg eine bevorzugte Affinität zu Pyrit haben. Nickel reichert sich dagegen in Magnetkies und Kupferkies an, Zinn wird vorwiegend in Kupferkies eingebaut, Silber und Wismuth sind an Bleiglanz gebunden, wobei Silber in geringerem Maße auch an Kupferkies gebunden ist. Mangan schließlich steckt in der Zinkblende.

Der Umstand, daß die Verteilungskurven von Co und Ti von zwei (Giken) oder auch von drei (Sorjus) nebeneinander liegenden Profilen recht ähnlich sind, weist darauf hin, daß diese Elemente schon primär bei der Sedimentation ins Erz gekommen sein müssen. Bei der Metamorphose konnte sich daher z.B. nur so viel Co im Pyrit anreichern, wie schon ursprünglich im Erz vorhanden war. Die starke Anreicherung von Co in solchen Erzen, in denen neben Pyrit auch viel Magnetkies vorhanden ist (Jakobsbakken), ist ausschließlich auf den Umstand zurückzuführen, daß das schon ursprünglich vorhandene Kobalt nicht in den Magnetkies eingebaut werden konnte und sich so verstärkt im Pyrit anreichern mußte. Lediglich in den Fällen, wo Pyrit in stark Co-haltigem Nebengestein liegt, ist es eventuell durch Übernahme eines Teils von dessen Co-Gehalten zu einer rein metamorph bedingten Co-Anreicherung in Pyrit gekommen. Wir müssen daher F.HEGEMANN (1943), der angibt, es fände generell eine umso stärkere Anreicherung von Co in Pyrit statt, je höher metamorph das Erz ist, widersprechen. Untersuchungen (Ergebnisse am Ende der Tabelle I) an Pyriten der nur wenig geringer metamorphen Kieslagerstätte "Tverrfjellet" in Südnorwegen (bei Folldal) bestätigen dies: Hier kam es trotz Metamorphose nicht zu höheren Co-Konzentrationen als durch-

schnittlich ca. 40 ppm (in feinkörnigem Derberz), da einfach ursprünglich kaum Co im Erz vorhanden war (es handelt sich hier vorwiegend um sauren Vulkanismus: Gangart ist Quarz und teilweise Karbonat. Das Nebengestein besteht vorwiegend aus Metakeratophyren). Lediglich akzessorischer Pyrit aus Amphibolit weist eine mit Sulitjelma-Pyriten vergleichbare Co-Konzentration von 756 ppm auf.

Parallelität von Co- und As-Gehalten der Pyrite innerhalb eines Erzkörpers ist vorwiegend dann gegeben, wenn es durch Stoffmobilisationen aus kristallchemischen Gründen zur Anreicherung dieser Elemente im Pyrit gegenüber Magnetkies kam. Andererseits kann eine solche Parallelität aber auch in reinem Schwefelkies-Derberz auftreten - jedoch sind auch hier Stoffmobilisationen die auslösenden Momente für eine derartige Parallelität der Spuren-Gehalte dieser beiden Elemente.

Laufen auch die $\delta^{34}S$-Werte den Co- (und As-)Gehalten parallel, so beruht das darauf, daß ^{34}S ebenso wie Co (und As) die größere Affinität zu Pyrit hat. Dementsprechend wird bei Anwesenheit von Magnetkies neben Co (und As) auch ^{34}S hauptsächlich in Pyrit gebunden.

Auf der anderen Seite weisen mobilisierte Pyrite neben niedrigen Co- und As-Gehalten auch eine Verarmung an ^{34}S auf, das heißt, daß ^{34}S ebenso wie Co nur schwer in Lösung gehen. Kommt es innerhalb eines Schwefelkies-Derberzkörpers ohne Magnetkies zu Stoffmobilisationen, so ist auch hier die Wahrscheinlichkeit, daß es zu einer Parallelität der Co-, As- und ^{34}S-Gehalte der Pyrite kommt, außerordentlich groß (Jakobsbakken, Fig. 21 c und Pyritporphyroblast-Außenzone, Fig. 4 und Fig. 16 a).

Schließlich können wir weder mithilfe der Schwefelisotope noch anhand der Spurenelemente "beweisen", daß Magnetkies in Sulitjelma erst durch die Metamorphose aus Pyrit entstanden ist, wie B.CAMBEL und J.JARKOVSKY (1967) dies für

die Magnetkiese der Sulfidvorkommen in den Kleinen Karpaten tun zu können glauben. Wir sind vielmehr der Meinung, daß sowohl die Spurenelemente als auch die Schwefelisotope Hinweise dafür liefern, daß es bei der Ablagerung der Sulfide von Sulitjelma schon primär zur Bildung von Pyrit und Magnetkies nebeneinander kam. Solche Hinweise sind:

1) Die ausgesprochen hohen Co-, As- und Hg-Gehalte der Pyritkristalloblasten im Jakobsbakken-Magnetkieserz. Nach H.L.BARNES (1967) dürfte es bei präexistentem Pyrit außer in der äußersten Randzone der Pyrite nicht mehr zu einem Austausch der Spurenelemente zwischen Pyrit und neu entstandenem Magnetkies kommen. Das heißt, daß diese Pyritkristalloblasten keine höheren Co-, As- und Hg-Gehalte haben dürften, als z.B. die Pyritporphyroblasten in Giken. Wie sehr fixiert die einmal eingebauten Co-Gehalte an ihrem Platz im Pyritgitter sind, zeigen ebenfalls die Porphyroblasten in Giken: Trotz hoher Temperaturen konnte keine Homogenisierung der Co-Gehalte zwischen der Kernzone und der Randzone stattfinden. Die Pyritkristalloblasten im Magnetkies sind also erst bei der Metamorphose in präexistierendem Magnetkies gewachsen und haben das überschüssige Co, As und Hg gebunden.

2) Die Ungleichgewichte in der Schwefelisotopen-Verteilung zwischen Pyrit und Magnetkies in Jakobsbakken. Wäre hier Magnetkies aus Pyrit entstanden, so hätte sich zwischen diesen beiden Mineralen ein intimes Gleichgewicht der Schwefelisotopen-Verteilung einstellen müssen: der aus Pyrit entstandene Magnetkies müßte aus kinetischen Gründen isotopisch immer etwas leichter als der verbleibende Pyrit sein (die große Affinität des ^{34}S zu Pyrit ist bedingt durch die größere Stabilität der ^{34}S - Fe - S-Bindungen gegenüber der ^{32}S - Fe - S-Bindungen, wobei es offenbar auf eine dieser beiden S_Fe_S-Bindungen besonders ankommt.) . Tatsächlich beobachten wir aber, daß in Pyrit-Magnetkies-Paaren der Pyrit oft isotopisch leichter als der Magnetkies ist. Dies

ist nur durch kristalloblastisches Wachstum aus Lösungen zu erklären, die vom Magnetkies unabhängigen Schwefel enthalten. In jedem Falle müssen die Pyritkristalloblasten später entstanden sein als der Magnetkies. Eine metamorphe Entstehungsweise von Magnetkies aus Pyrit wäre mit den geochemischen Untersuchungsergebnissen nicht vereinbar.

10.3 Schlußfolgerung

Um zu Aussagen über die Entstehungsgeschichte einer Sulfidlagerstätte zu gelangen, müssen wir uns mit den beiden Komponenten der Metallsulfide befassen, nämlich sowohl mit der Schwefel- als auch mit der Metall-Komponente. Über die erstere geben uns die $\delta^{34}S$-Messungen Auskunft. Die letztere kann durch die Erfassung der Spurenelement-Gehalte untersucht werden.

Wir kamen durch unsere Analysen zu folgenden Ergebnissen:

1) Die Resultate der Schwefelisotopen- und Spurenelement-Untersuchungen widersprechen einer exhalativ-vulkanosedimentären Entstehungsweise der Sulitjelma-Erze mit später erfolgender Metamorphose nicht:

2) Die Anzahl der $\delta^{34}S$-Messwerte ist ausschlaggebend für deren Interpretation: während die Deutung weniger $\delta^{34}S$-Messwerte einfach erscheint (siehe G.ANGER, 1966) wird sie schwieriger und differenzierter je mehr Messergebnisse zur Verfügung stehen.

3) Der These G.ANGERs (1966), der Gang der δ-Werte vom Liegenden ins Hangende der Sulitjelma-Erzkörper zur schwereren Seite sei bedingt durch eine Fraktionierung der Schwefelisotope im Magmaherd muß widersprochen werden: sofern ein Gang der δ-Werte zu beobachten ist, geht dieser vom Liegenden ins Hangende zur leichteren Seite. Die Ursache hierfür ist in einer Fraktionierung der Schwefelisotope bei der Ausfällung aus schwefelhaltigen Lösungen zu suchen - innerhalb eines Erzkörpers ist der zu Beginn der Sulfidbildung ausfallende Pyrit aufgrund der größeren Affinität des ^{34}S zu Pyrit isotopisch schwerer als der gegen Ende der Sulfidbildung ausfallende Pyrit.

4) Unsere $\delta^{34}S$-Messergebnisse bestätigen die von H.SAKAI gefundenen Gesetze: a) Aus einer Lösung auskristallisierender Pyrit bindet vor allem isotopisch schweren Schwefel, so daß der in Lösung verbleibende Schwefel schließlich isotopisch

leichter als der Pyritschwefel ist. Dabei kann es sogar innerhalb eines Pyrits zu einem Gang der $\delta^{34}S$-Werte von innen nach außen zur leichteren Seite kommen (Pyritporphyroblast aus Giken). b) Zwischen verschiedenen koexistierenden Sulfiden (Berührungs-Paragenese) kommt es zu einem Austausch der Schwefelisotope mit der Reihenfolge der ^{34}S-Anreicherung: Pyrit > Magnetkies > Zinkblende > Kupferkies > Bleiglanz, wie sie auch in Sulitjelma verwirklicht worden ist.

5) Die $\delta^{34}S$-Messwerte sowie die Ergebnisse der Spurenelement-Analysen ergänzen sich in ihren Aussagen.

6) Mobilisationserscheinungen konnten sowohl anhand der Schwefelisotopen-Verhältnisse als auch mithilfe der Spurenelement-Gehalte nachgewiesen werden (z.B.: Pyritporphyroblasten in Giken, Kupferkies in Bursi, Pyritkristalloblasten in Jakobsbakken, Pyrite in Quarzgängen).

7) Aufgrund unserer Untersuchungen kommen wir zu dem Schluß, daß der Magnetkies z.B. in Jakobsbakken schon primär sedimentär gebildet wurde und nicht erst bei der Metamorphose aus Pyrit entstanden ist. Damit stellt neben der Bänderung der Imprägnationserze auch die in Jakobsbakken gefundene Magnetkiesbänderung eine primär sedimentäre Struktur dar.

8) Die Konstanz der $\delta^{34}S$-Werte in der Lateralen einzelner Erzbänder eines untersuchten Erzkörpers (Sorjus) ist zwar hinreichend gegeben, bei den nur geringen Unterschieden der Durchschnitts-δ-Werte der verschiedenen Erzbänder können jedoch einzelne Erzhorizonte nicht sicher korreliert werden.

9) Anhand der $\delta^{34}S$-Messwerte können wir belegen, daß für die Sulfide sämtlicher Erzkörper von Sulitjelma das gleiche vulkanische H_2S mit einem δ-Wert von ca. 0 ‰ zur Verfügung stand. Die Unterschiede in den δ-Werten der einzelnen Erzkörper untereinander entstanden durch unterschiedliche Fraktionierung der Schwefelisotope bei der Ausfällung der Sulfide.

10) Während bisher häufig die Meinung vertreten wurde, bei der Metamorphose würde sich die Schwefelisotopen-Verteilung homogenisieren, haben wir in Sulitjelma die Erfahrung gemacht, daß Homogenisierung der Schwefelisotopen-Verteilung fast nur in den leicht mobilisierbaren Sulfiden wie Kupferkies und Magnetkies auftritt. Der ursprünglich bei der Sedimentation der Sulfide angelegte Gang der δ-Werte bleibt in den Pyriten dagegen weitgehend erhalten! In diesem Zusammenhang wird auch deutlich, daß Schwefelisotopen-Untersuchungen an Sulfidlagerstätten nur dann einen Sinn haben, wenn sie verschiedene Sulfide getrennt behandeln und dann in Beziehung zueinander bringen. Das gleiche gilt auch für die Spurenelement-Untersuchungen.

11) Die Zahl der $\delta^{34}S$-Analysen, die gemacht wurden, um anhand von δ-Differenzwerten zwischen verschiedenen Sulfiden zu genauen Angaben über die bei der Metamorphose erreichten Temperaturen zu gelangen, ist noch nicht ausreichend, da sich die S-Isotopen-Gleichgewichte nur unvollständig eingestellt haben.

12) Die mehrfach beobachtete Parallelität der Co- und As-Gehalte mit den $\delta^{34}S$-Werten in Pyriten ist darauf zurückzuführen, daß sowohl Co und As als auch ^{34}S zu Pyrit die größte Affinität unter allen betrachteten Sulfiden besitzen. Die auslösenden Momente für eine derartige Parallelität von Co, As und $\delta^{34}S$ sind häufig Stoffmobilisationen.

Abschließend können wir sagen, daß die Spurenelement-Analysen eine sehr schöne Ergänzung zu den Schwefelisotopen-Untersuchungen darstellen, die uns erlauben, gewisse Aussagen zu erhärten und in keinem Punkt in Widerspruch zu den anhand der Schwefelisotopen-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse stehen.

Literaturverzeichnis

AHRENS,L.H.: The use of ionisation potentials. Part 2 - Anion affinity and geochemistry. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 3, 1 - 29, 1953

ANGER,G.: Die genetischen Zusammenhänge zwischen deutschen und norwegischen Schwefelkies-Lagerstätten unter besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse von Schwefelisotopen-Untersuchungen. - Clausthaler Hefte zur Lagerstättenkunde und Geochemie der mineralischen Rohstoffe, 3, Berlin 1966

BACHINSKY,D.J.: Bond Strength and Sulfur Isotopic Fractionation in Coexisting Sulfides. - Economic Geology, 64, 56 - 65, 1969

BARNES,H.L.: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits - 670 S, The Pennsylvania State University, Holt, Rinehart and Winston INC, New York/Chicago/San Francisco/Atlanta/Dallas/Montreal/Toronto/London, 1967

BETHKE,P.M. and BARTON,P.B.: Trace element distribution as an indication of pressure and temperature of ore deposition (abstract). - Bulletin of the Geologic Society of America, 70, 1569 - 1570, 1959

BETHKE,P.M. and BARTON,P.B.: Distribution of Some Minor Elements between Coexisting Sulfide Minerals. - Economic Geology, 66, 140 - 163, 1971

CAMBEL,B. & JARKOVSKY,J.: Geochemie der Pyrite - 493 S, VSAV, Bratislava 1967

CAMBEL,B. & JARKOVSKY,J.: Geochemistry of Pyrrhotites of Various Genetic Types - 333 S, UK, Bratislava 1969

DECHOW,E.: Geology, Sulfur Isotopes and the origin of the Heath steel ore deposit, Newcastle, N.B., Canada - Geochemical Journal, 55, 539 - 556, 1960

GARRELS,R.M.: Mineral equilibria at low temperature and pressure. - 254 S, Harper's geoscience series, New York, 1960

GEHLEN,K.v., NIELSEN,H. & RICKE,W.: S-Isotopenverhältnisse in Baryt und Sulfiden aus hydrothermalen Gängen im Schwarzwald und jüngere Barytgänge in Süddeutschland und ihre genetische Bedeutung. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 26, 1189 - 1207, 1962

GEHLEN,K.v., SCHILLER,W.R. and NIELSEN,H.: Hydrothermal Exchange and Fractionation of Sulfur Isotopes in Synthesized ZnS and PbS. - Economic Geology, 65, 3, 350 - 352, 1970

GHOSH-DASTIDAR,P., PAJARI,G.E.Jr. and TREMBATH,L.T.: Factors Affecting the Trace-Element Partition Coefficients between Coexisting Sulfides - Economic Geology, 65, 815 - 837, 1970

GROETENBOER,J. & SCHWARCZ,H.P.: Experimental determined sulfur isotope fractionation between sulfide minerals. - Earth and planetary science letters, 7, 162 - 166, Amsterdam 1969

HALBIG,J.B. and WRIGHT,J.D.: Distribution of selenium between hydrothermally synthesized sphalerite and galena at trace level concentrations (abstract) - Trans America Geophys. Union, 50, 4, 339, 1969

HEGEMANN,F.: Die isomorphen Beziehungen von Mn, Zn, Co, Ni und Cu zu Pyrit und Magnetkies. - Zeitschrift für Kristallographie, 103, 168 - 177, 1941

HEGEMANN,F.: Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. - Zeitschrift für angewandte Mineralogie, 4, 122 - 239, 1943

HOEHNE,K.: Die Verbreitung des Arsens auf den Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges und sein Vorkommen in schlesischen Pyriten. - Neues Jahrbuch für Mineralogie (Monatshefte), 4 - 13, 1952

KAJIWARA,Y., KROUSE,H.R. & SASAKI,A.: Experimental study of sulfur isotope fractionation between coexisting sulfide minerals. - Earth and planetary science letters, 7, 271 - 277, Amsterdam, 1969

KANTOR,J. & RYBAR,M.: Sulphur Isotopes at he Smolnik and Mnišek nad Hnilcom Sulphide Deposits of the Cambro-Silurian Series, Spiš-Gemer Ore Mts, Czechoslovakia. - Geologicky Zvornik, Geologica Carpathica, Slov. akad. vied 21, 1, 3 - 41, Bratislava, 1970

KAPLAN,I.R., SWENEY,R.E. & NISSENBAUM,A.: Sulfur isotope studies on Read Sea geothermal brines and sediments. - Hot brines and recent heavy metal deposits in the Read Sea, 474 - 498, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969

KRETZ,R.: Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Example: Orthopyroxene-Clinopyroxene and Orthopyroxene-Garnet. - Journal of Geology, 69, 361 - 387, 1961

LINUS PAULING: Die Natur der chemischen Bindung. - 620 S, Verlag Chemie GmbH. Weinheim, 3. Auflage, 1968

MC INTIRE,W.L.: Trace element partition coefficients - A review of theory and application to Geology. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 27, 1209 - 1264, 1963

NAKAI,N. & JENSEN,M.L.: The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. - Geochemica et Cosmochemica Acta, 28, 1893 - 1912, 1964

NEUHAUS,A.: Fortschritte der Mineralogie, Bd. XXIII, 2. Teil, Seite CLVI, 1939

NIELSEN,H.: Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das ^{34}S der früheren Meere. - Geologische Rundschau, 55, 160 - 172, 1965

RAMDOHR,R.: Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. - XV + 1089 S, Akademie-Verlag, Berlin, 1960

RAMDOHR,P. und STRUNZ,H.: Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. - 860 S, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967

RICKE,W.: Präparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses $^{32}S/^{34}S$ in natürlichen Schwefelverbindungen. - Zeitschrift für analytische Chemie, 199, 401 - 413, 1964

SAKAI,H.: Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. - Geochemical Journal, 2, 29 - 49, 1968

STANTON,R.L.: The application of sulfur isotope studies in ore genesis theory - a suggested model. - New Zealand Journal of Geology and Geophysics, 3, 375 - 389, 1960

STRUNZ,H.: Mineralogische Tabellen. - 560 S, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Partig, K.G. Leipzig, 1966

TUDGE,A.P. & THODE,H.G.: Thermodynamic Properties of isotopic compounds of sulfur. - Canadian J. Research, 28, 567 - 578, Ottawa 1950

TUPPER,W.M.: Sulfur isotopes and the origin of the sulfide deposit of the Bathurst-Newcastle area of northern New Brunswick. - Economic Geology, 55, 1676 - 1707, 1960

ANHANG

11. Abriss der gegenwärtigen Kenntnis der kristallchemischen Beziehungen der Mikroelemente zu Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende, erweitert durch die vorliegende Arbeit.

L.H.AHRENS (1953) hebt hervor, daß man bei der Berechnung kristallchemischer Größen in Sulfiden nicht einfach die Ionenradien und die Wertigkeit der Metallionen hernehmen kann, da in Sulfiden im Unterschied zu Oxyden fast generell dominant kovalente Bindungen bestehen. Weiter geht er auf den Zusammenhang von Ionisierungspotentialen (I) (das ist die Energie, welche aufgebracht werden muß, um ein (Metall-)Atom in ein einwertiges, zweiwertiges, dreiwertiges usw. Ion umzuwandeln in Volt) und chalkophilem bzw. sulfophilem Charkater der Elemente ein. Je höher das Ionisierungspotential (I) eines (Metall-)Elementes, desto stärker der kovalente Charakter seiner Bindung an ein anderes (Nichtmetall-)Element. Mit anderen Worten: bei einwertigen Kationen liegt das Ionisierungspotential, das gefordert wird, damit diese mit Schwefel in eine Verbindung von genügend kovalentem Charakter eingehen, die es ihnen gestattet, in die Sulfidphase aufgenommen zu werden, bei I = 6 Volt und darüber. Bei zweiwertigen Kationen mittlerer Größe liegt das benötigte Ionisierungspotential I bei etwa I = 15.5 Volt und bei großen zweiwertigen Kationen liegt es zwischen I = 14 und I = 15 Volt und darüber. Bei dreiwertigen Kationen schließlich liegt dieser Wert bei I = 24.8 Volt (siehe auch die Tabelle bei L.H.AHRENS - 1953, Seite 7 und 8). Zwei Elemente (Ionen), die nach dieser Einteilung ambivalent zwischen kovalenter und heteropolarer Bindung stehen, sind Tl^{+} und Mn^{++}. Auf dieser besonderen Stellung des Mangans beruht seine Affinität zu Zinkblende.

Obgleich Zinn gewöhnlich vierwertig ist (SnO_2), tritt das zweiwertige Zinn (großer Ionenradius) in manchen Sulfiden auf - wahrscheinlich als SnS. Das Ionisierungspotential genügt den Bedingungen für kovalente Bindung noch gerade eben.

Ionisierungspotential, Wertigkeit und Ionenradius sind Größen, die darüber entscheiden, ob ein Element diadoch in das Kristallgitter eines fremden Sulfidminerals eingebaut werden kann.

Die in Sulfiden vorkommenden Spurenelemente treten in folgender Wertigkeit auf:

einwertig : Tl, Ag (Au) (Gold tritt praktisch nur gediegen auf)
zweiwertig: Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Pt, Pd, Cu, Pb, Cd, Hg, Sn
dreiwertig: Sb, Bi, In, V
vierwertig: Mo
Arsen vertritt wahrscheinlich Schwefel

Titan, das zwar in Sulfiden zu finden ist, bringt in keiner Wertigkeitsstufe die Voraussetzungen für den Einbau in ein Sulfidmineral mit. Der kovalente Bindungscharakter ist in allen drei in der Natur vorkommenden Wertigkeitsstufen zu schwach ausgebildet. Titan tritt folglich in Form eines eigenen nichtsulfidischen Titanminerals (z.B. Ilmenit) oder als Verunreinigung (Nebengesteinsmaterial) in feinster Verteilung im jeweiligen Sulfidmineral auf.

Kobalt (zweiwertig) weist die größte Ähnlichkeit mit zweiwertigem Eisen auf: Fe hat I = 16.24 Volt, r = 0,74 Å und Co hat I = 17.40 Volt, r = 0.73 Å. Hegemann (1943) gibt die obere Grenze des isomorphen Einbaus von Co in Pyrit mit ca. 2.5 % an. Für Magnetkies soll diese Grenze bei ca. 0.65 % liegen (Hegemann 1941).

Nickel (zweiwertig) weist schon eine wesentlich geringere Ähnlichkeit mit zweiwertigem Eisen auf: Ni hat I = 18.20 Volt und r = 0.69 Å. Die obere Grenze des isomorph in Pyrit vertretenen Nickels gibt Hegemann mit 0.1 - 0.15 % an. In Magnetkies scheint diese Grenze etwas unter 1 % zu liegen.

In der Literatur wird allgemein hervorgehoben, daß sich Kobalt und Nickel unterschiedlich gegenüber Pyrit und Magnetkies verhalten: während in sedimentären nichtmetamorphen Pyriten der Nickel- den Kobaltgehalt überwiege, kehre sich dieses Verhältnis mit steigendem Metamorphosegrad um. Es scheint also eine Temperaturabhängigkeit der Co- und Ni-Gehalte der Pyrite gegeben zu sein. Es sei darauf hingewiesen, daß der Charakter der chemischen Bindung, in welcher das betreffende Element jeweils vorliegt, dessen Polarisierbarkeit ebenso wie die Charakteristika des Wirtskristallgitters und thermodynamische Faktoren über den Einbau eines Spurenelementes in ein Fremdkristall maßgeblich entscheiden. Leider sind Berechnungen dieser Art über dieses spezielle Problem in der Literatur nicht zu finden. Aus den Gitterkonstanten der Monosulfide wie der Bisulfide von Fe, Co und Ni geht lediglich eine Bestätigung der beobachteten Affinitäten hervor: in der Reihe Pyrit (FeS_2) mit a_o = 5.41 bis 5.42 Å, Cattierit (CoS_2) mit a_o = 5.65 Å und Vaesit (NiS_2) mit a_o = 5.75 Å kommt die größere Verwandtschaft von CoS_2 zu FeS_2 zum Ausdruck, während in der Reihe Magnetkies (FeS) mit a_o = 3.44 Å, c_o = 5,69 Å, c_o/a_o = 1.654, Gamma-NiS (synthetisch) mit a_o = 3.43 Å, c_o = 5.31 Å, c_o/a_o = 1.548 und Jaipurit (Gamma-CoS) mit a_o = 3.38 Å, c_o = 5.15 Å, c_o/a_o = 1.542 die größere Verwandtschaft von NiS zu FeS (Magnetkies) deutlich wird.

Für das Größerwerden der Abstände zwischen M^{++} und S^{--} von Pyrit über Cattierit bis zum Vaesit und der damit einhergehenden Aufweitung des Gitters hat LINUS PAULING (1968) folgende Erklärung: "Bei allen diesen Atomen (gemeint sind unter anderen Fe, Co und Ni) sind in (sulfidischen) Verbindungen sämtliche stabile Orbitale entweder von freien oder von bindenden Elektronenpaaren besetzt. In CoS_2 (.....) enthalten die Atome Co(II) (.....) ein Elektron mehr als Plätze in denjenigen drei 3d-Orbitalen vorhanden sind, die nach Ausbildung der d^2sp^3-Bindungen noch übrig bleiben. Wir wissen heute noch nicht, ob dieses Elektron in ein äußeres Or-

bital gehoben wird, etwa nach 4 d, oder ob eine Art Kompromiß zustande kommt, etwa so, daß die Bindungen die 3d-Orbitale nur so weit beanspruchen, daß auch dieses Elektron noch Platz findet. Auf jeden Fall wirkt sich dieses zusätzliche Elektron auf den Oktaederradius dieser Atome aus, der nun (gegenüber Fe(II)) um 0.09 Å (.....) ansteigt. Im Ni(II) sind zwei zusätzliche Elektronen vorhanden. Hier steigt der Radius um 0.18 Å, also um das Doppelte wie bei einem Elektron." Somit wäre denn auch die größere Affinität des Co zu Pyrit gegenüber dem Ni verständlich.

Bei regelmäßiger oktaedrischer Koordination der Schwefelatome um das Metallatom, wie das bei FeS_2, NiS_2 und CoS_2 der Fall ist, werden sich die Unterschiede im Metallionenradius natürlich direkter auf die Kristallparameter auswirken, als etwa bei den Monosulfiden FeS, NiS und CoS, in denen eine unregelmäßige oktaedrische Anordnung der Schwefelatome um das Metallatom gegeben ist: vier Schwefelatome haben gleichen Abstand vom Metallatom (nicht jedoch untereinander), während die übrigen beiden verbleibenden, einander gegenüberliegenden Schwefelatome einen größeren Abstand zum Metallatom haben. Wenn sich also Nickel und Kobalt zum Magnetkies anders verhalten als zum Pyrit, so ist die Erklärung hierfür wahrscheinlich in einer andersartigen Bindung als der d^2sp^3-Bindung zu suchen. Ansätze einer Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Co und Ni zwischen Pyrit und Magnetkies auf dieser Basis konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Mangan (zweiwertig) wird nach Hegemann nur in Spuren unter 0.01 % von Pyrit und unter 0.05 % von Magnetkies aufgenommen. Dieser Autor zieht daraus den Schluß, daß Mangan nicht isomorph in diesen Sulfiden vertreten ist. Tatsächlich lassen sich aus den Mangangehalten der Pyrite auch keinerlei genetische Schlüsse ziehen. Dies wird von B.CAMBEL & J.JARKOVSKY (1967) bestätigt. Wie L.H.AHRENS (1953) betont, liegt dies an dem zu schwach kovalenten Charakter, den das Mangan

in sulfidischer Bindung besitzt. Ähnliches gilt auch für Zink in Pyrit. Da das Mangan eine größere Affinität zu Zinkblende hat, ist häufig bei höheren Zink(blende)gehalten der Pyrite auch ein höherer Mangangehalt in den Pyriten zu finden. Nach P.B.BARTON et al (1967) kann Mangan in "appreciable quantities" im Magnetkies eingebaut werden. Dies würde durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt. Unsere Analysen ergeben jedoch eine direkte Abhängigkeit der Mangangehalte von den Zink(blende)gehalten der untersuchten Pyrite und Magnetkiese (siehe Diagramm Fig. 24 b). Folglich steckt Mangan weder im Pyrit- noch im Magnetkiesgitter, sondern so gut wie ausschließlich in den Einschlüssen von Zinkblende (wenigstens wenn solche vorhanden)!

Zink (zweiwertig) wird isomorph weder in Pyrit noch in Magnetkies in größeren Mengen (über 300 ppm?) aufgenommen - schon kleinste Mengen von Zink in diesen Sulfiden bilden sofort Zinkblende. Mischbarkeit existiert weder zwischen Magnetkies und Zinkblende noch zwischen Pyrit und Zinkblende, trotz der bekannten Löslichkeit von Eisen in Zinkblende. Es wurde lediglich eine anomale Mischbarkeit zwischen Magnetkies und Zinkblende beobachtet (dritte Gruppe der anomalen Mischsysteme - A.NEUHAUS 1939). Wie schon erwähnt, hat auch das Zink in sulfidischer Bindung relativ schwach kovalenten Charakter, weshalb es im Pyritgitter, in welchem Fe und S eine ausgeprägt kovalente Bindung eingehen, nicht aufgenommen werden kann. Zink kann daher ebensowenig als Indikatorelement dienen wie Mangan.

Kupfer (zweiwertig). Auch dieses Element ist kein Indikatorelement. Es wird nicht isomorph in Pyrit eingebaut. Schon kleinste Mengen Cu bilden Kupferkies. Außer einer anomalen Mischbarkeit bei höheren Temperaturen gibt es keine Mischbarkeit zwischen Kupferkies und Pyrit (2. Gruppe der anomalen Mischsysteme - A.NEUHAUS 1939). "Es gibt keine echten kupferhaltigen Pyrite " (P.RAMDOHR und H.STRUNZ 1967 S 440). Kupferkies und Magnetkies sind nur bei hohen Temperaturen

(über 600°C) mischbar - bei Abkühlung tritt unmittelbar Entmischung ein. Da bisweilen die Kupfer- und Silbergehalte parallel laufen, wurde auch Kupfer zur Kontrolle in die Analyse mit einbezogen.

Molybdän (vierwertig) kann schon aufgrund seiner Wertigkeitsstufe nicht in größeren Mengen isomorph im Pyritgitter aufgenommen werden. MoS_2 kristallisiert dihexagonal-dipyramidal, mithin ähnlich wie Magnetkies, hat aber wesentlich andere Gitterkonstanten als dieser. Mit 0.70 Å hat Mo^{4+} einen ähnlichen Ionenradius wie Fe^{2+}. Der Einbau von Mo in das Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter ist nur möglich, wenn für den Valenzausgleich entweder neue Gitterleerstellen geschaffen werden oder aber die schon vorhandenen genutzt werden können. Daraus geht hervor, daß die Vertretung dieses Elementes in Pyrit bzw. Magnetkies, wenn sie überhaupt möglich ist, anderen Gesetzen gehorchen muß als etwa Kobalt und Nickel. Unsere Analysen haben ergeben, daß sich Mo in keinen der untersuchten Sulfide besonders anreichert.

Vanadium (dreiwertig). Nach L.H.AHRENS (1953) tritt dreiwertiges Vanadium in sulfidische Verbindungen ein. Nach dem von ihm aufgestellten Schema sollte es mindestens ebensogut in Sulfidform zu finden sein wie etwa Antimon und Wismuth. Daß dies dennoch nicht der Fall ist, führt er auf eine andere räumliche Verteilung der Valenzen und schwerere Polarisierbarkeit des Kations zurück. Tatsächlich wird Vanadium als nicht chalkophiles Element betrachtet und ist nur in sehr geringen Spuren in Magnetkies und Pyrit zu finden. Auch dieses Element kann nicht als Indikatorelement verwendet werden. B.CAMBEL & J.JARKOVSKY (1969) zufolge tritt eine Anreicherung von Vanadium in Magnetkies gegenüber Pyrit auf. Diese Autoren erwähnen auch eine gewisse Parallelität von Nickel und Vanadium. In unserer Arbeit konnte dies aufgrund der niedrigen Nikkel- und Vanadiumgehalte nicht bestätigt werden. Dagegen fanden wir eine Parallelität der Titan- und Vanadiumgehalte in einem Pyritporphorblasten.

Silber (einwertig) dürfte einmal seiner Wertigkeit entsprechend und zum anderen seines großen Ionenradius wegen kaum diadoch im Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter eingebaut sein. Es ergibt sich eine gewisse Abhängigkeit der Silbergehalte von den Cu- und Pb-Gehalten der Pyrite und Magnetkiese, was seinerseits eine Bestätigung dafür darstellt, daß Cu und Pb nicht diadoch im Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter vertreten ist, sondern in Form von Kupferkies- und Bleiglanzeinschlüssen beigemengt ist (Siehe Diagramm Fig. 24 c). Diese Mineralien sind meist, wenn auch in kleinsten Körnern im Anschliff im Pyrit und Magnetkies zu erkennen, konnten jedoch nicht von diesen separiert werden.

Blei (zweiwertig) ist nicht diadoch im Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter vertreten, da dieses Element sofort Bleiglanz bildet. Insbesondere ist der Ionenradius von Pb^{++} zu groß.

Arsen: P.RAMDOHR und H.STRUNZ (1967 S 440) zufolge beruhen die As-Gehalte im Pyrit teilweise auf diadochem Ersatz. K.HOEHNE (1952) berichtet von As-Gehalten niedrigthermaler Pyrite bis ca. 2.5 %. Er zieht zwei Möglichkeiten der Verteilung des Arsens im Pyrit in Erwägung: 1. "Atomarer oder quasiatomarer Einbau von Arsen im Pyritgitter (anomales Mischsystem)" oder 2. "Vorhandensein einer Arsenverbindung im Pyrit, die erzmikroskopisch schwer bestimmbar ist (anomale Beimengungen oder kolloiddisperse Verteilung)." K.HOEHNE schließt aus seinen Analyseergebnissen, daß der Arsengehalt mit höherer Bildungstemperatur zurückgeht. Wir konnten nachweisen, daß mit steigender Metamorphose steigende As-Mengen in Pyrit gebunden werden. Dies ist auf eine Umverteilung von Arsen zwischen Magnetkies und Pyrit zugunsten des Pyrits zurückzuführen. Während P.RAMDOHR (1960) davon spricht, daß Arsen im Pyrit gelöst sein kann, glauben wir, daß Arsen im Pyrit an die Stelle von Schwefel tritt. Wegen der beobachteten häufigen Parallelität von As- und Co-Gehalten ist auch eine submikroskopische Beimengung von

Cobaltin (CoAsS) oder gar eine isomorphe Mischbarkeit dieses Minerals mit Pyrit in Erwägung zu ziehen.

Zinn (zweiwertig): Wie schon erwähnt (Seite 88) kann L.H.AHRENS (1953) zufolge zweiwertiges Zinn in Form von SnS in Sulfiden auftreten. Mit Sn^{2+}: r = 0.93 Å und I = 14.64 Volt genügt es den Bedingungen für eine kovalente Sulfidbindung. Ob Zinn isomorph in das Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter eingebaut werden kann, erscheint fraglich. B.CAMBEL und J.JARKOVSKY (1969) beobachten eine Anreicherung von Zinn in Magnetkies gegenüber dem Pyrit. Unsere Anälysen haben gezeigt, daß sich Zinn im Kupferkies anreichert, während es in Pyrit und Magnetkies nur äußerst selten zu finden ist. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man sich die Verwandtschaft von Zinnkies und Kupferkies vor Augen führt.

Antimon (dreiwertig). Über die Beziehungen dieses Elementes zum Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter konnten keine Angaben gefunden werden, das dreiwertige Antimon hat den gleichen Ionenradius wie Fe^{2+}. Dennoch kann angenommen werden, daß durch die höhere Wertigkeit und die unterschiedliche Ladungsverteilung beider Kationen ein Einbau des Antimons weder in das Pyrit- noch in das Magnetkiesgitter möglich ist. Wir haben Antimon weder in Pyrit noch in Magnetkies oder gar im Kupferkies in größeren Mengen gefunden (nicht über 15 ppm).

Wismuth (dreiwertig) geht parallel mit den Bleigehalten der Pyrite. Dieses Element dürfte auch seinem großen Ionenradius zufolge kaum in das Pyrit- bzw. Magnetkiesgitter passen.

Quecksilber (zweiwertig). Auch für dieses Element konnten keine Angaben über die Beziehung zu den Eisensulfiden gefunden werden. Hg sollte eine gewisse Affinität zu Zinkblende haben. Für den Ionenradius gilt das gleiche wie für Wismuth. Wir konnten eine Anreicherung von Hg in Pyrit bei Anwesenheit von Magnetkies feststellen (Parallele zu As).

Lebenslauf

Am 15. Februar 1944 wurde ich, Wolf Gehrisch, als Sohn des Stahlbauingenieurs Willy Gehrisch und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Thießenhusen in Hamburg geboren.

Meine Mutter starb im Februar 1949. 1953 heiratete mein Vater ein zweites Mal.

Ostern 1950 trat ich in die Albert Schweitzer-Schule in Hamburg ein, wo ich im März 1963 die Reifeprüfung bestand.

Im Anschluß an die Schulzeit leistete ich zwei Jahre Wehrdienst ab.

April 1965 nahm ich mein Studium an der Technischen Universität Berlin auf. Das erste Semester schrieb ich mich für Metallhüttenkunde ein, wechselte aber bereits im zweiten Semester das Studienfach, um Geologie studieren zu können.

Im Mai 1967 legte ich die Diplomvorprüfung an der TU-Berlin ab.

Das Studienjahr 1967/68 verbrachte ich an der Faculté des sciences de Paris, wo ich mich für "Géologie appliquée" einschrieb und im Juni 1968 in dieser Studienrichtung ein "Certificat de deuxieme cycle" erhielt.

Vom Wintersemester 1968 an studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität, wo ich im Juli 1970 die Diplomhauptprüfung ablegte. Seitdem arbeite ich an meiner Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren:

An der Ludwig-Maximilians-Universität zu München:

G.ANGENHEISTER, R.DEHM, G.FISCHER, O.FÖRTSCH, W.D.GRIMM, H.HAGN, H.G.HUCKENHOLZ, D.D.KLEMM, A.MAUCHER, F.NEUMAIER.

An der Faculté des sciences de Paris:

J.AUBOUIN, A.AUTHIER, M.DURAND-DELGA, J.GLACON, G.LUCAS, J.NICOLAS, J.RAVIER, P.ROUTHIER, H.TERMIER.

An der Technischen Universität Berlin:

E.ASMUS, H.BOERSCH, P.HILBIG, F.NERDEL, D.OHM, P.SCHENK, E.SEELIGER, H.STRUNZ, W.ZEIL, B.ZIEGLER.